This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

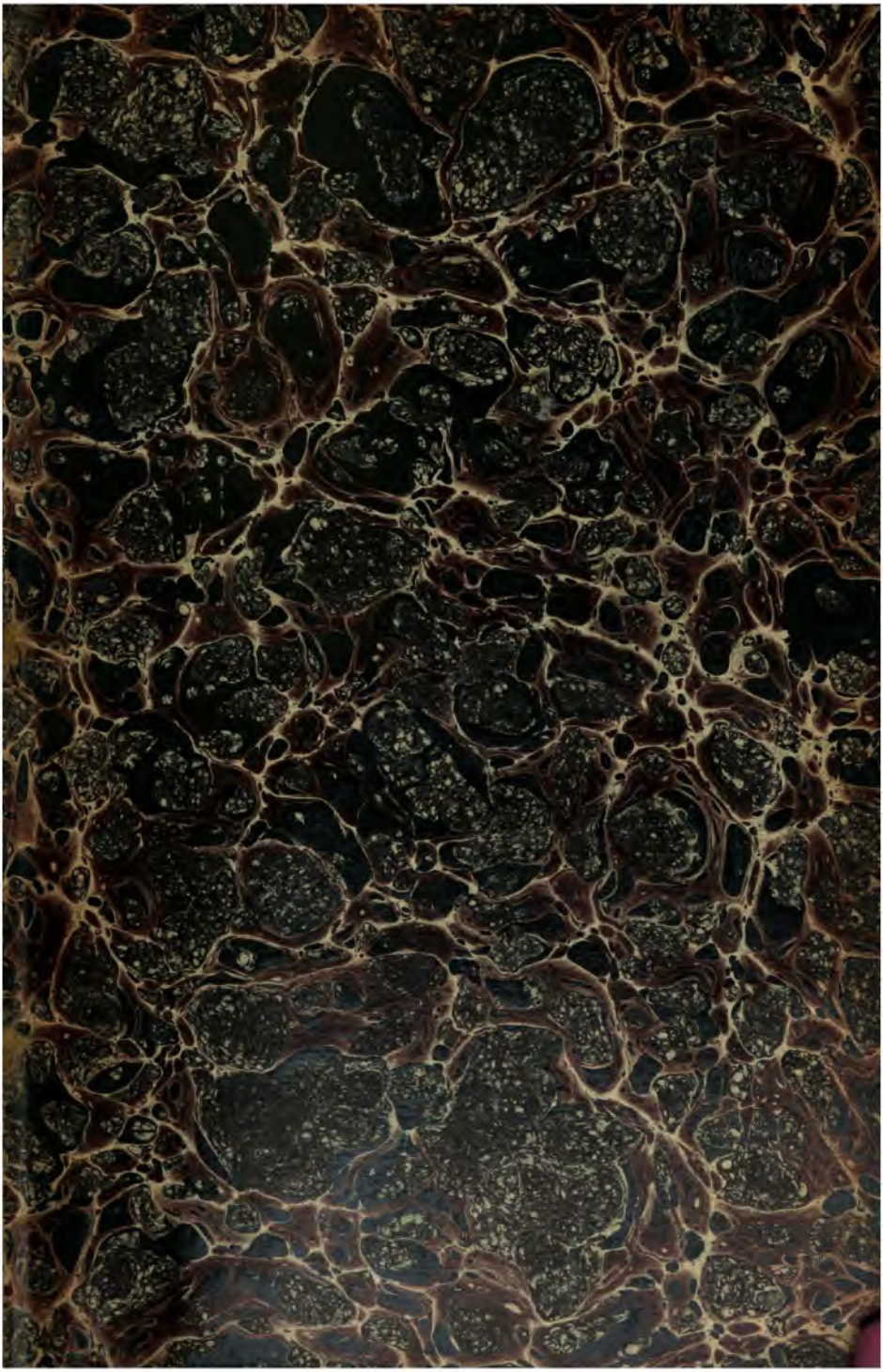
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



4.1:2
QC
1
.A613

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXIX.

ANNALEN

GENERAL LIBRARY
University of
MICHIGAN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUN UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND NEUNZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND FÜNF UND NEUNZIGSTER.

NEBST VIER FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Zur Kenntnifs des Caesiums; von R. Bunsen 1

II. Ueber das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation; von M. Okatow 11

III Ueber die Thorerde und deren Verbindungen; von J. J. Chydenius 43

IV. Vorläufige Notiz über eine die Iodstärke-Reaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen; von F. Goppelsröder 57

V. Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze; von Demselben . . 64

VI. Zur Theorie der Circularpolarisation; von V. von Lang . . 74

VII. Untersuchungen über die Modificationen, welche das Licht in Glas und mehren anderen Körpern unter dem Einfluss der Wärme erleidet; von H. Fizeau 87

VIII. Ueber W. Wundt's Theorie des binocularen Sehens; von E. Hering 115

Seite

IX. Ueber die Wärme-Entwicklung an den Polen einer Volta'schen Batterie während des Durchgangs leuchtender Entladungen durch Luft oder ein Vacuum; von J. P. Gassiot 131

X. Der Metaphyr von den Mombächler Höfen zwischen Baumholder und Grumbach und der darin eingeschlossene Labrador; von E. E. Schmid 138

XI. Ueber eine angebliche Pseudomorphose des Spreusteins (Palão-Natrolith) nach Cancrinit, nebst Bemerkungen über den Eläolith; von Th. Scheerer 145

XII. Bestimmung des Absorptionscoëfficienten der Chlorwasserstoffsäure für Wasser; von H. Deicke 156

XIII. Ueber krystallisirtes Natronhydrat; von O. Hermes . . . 170

XIV. Ueber das chemische Verhalten des Meteoreisens gegen Säuren; von Reinhold v. Reichenbach 172

XV. Die magnetische Declination in Lemberg; von A. Handl . . 176

(*Geschlossen am* 11. *Juni* 1863.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constante des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers; von L. Wilhelmy 177

II. Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoff-Uebertragung; von F. Kefsler 218

III. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath 247

IV. Ueber Erzeugung von Wärme und Licht durch Meteoriten; von Reinhold v. Reichenbach 275

V. Ueber die mikroskopische Structur der Gesteine; von F. Zirkel 288

VI. Untersuchungen über die Modificationen, welche das Licht in Glas und mehren andern Körpern unter dem Einfluss der Wärme erleidet; von H. Fizeau (Schluss) 297

Seite

VII. Ueber einige Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse, so wie zur Darstellung von Schwefelverbindungen; von A. Frochde 317

VIII. Schaumkalk von Lengefeld bei Blankenhain; von E. E. Schmid 324

IX. Ueber das gegenseitige Verhältnifs des Gay-Lussac'schen Gesetzes zu dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze; von L. Cohen Stuart 327

X. Bemerkung zu Hrn. Foucault's Messung der Lichtgeschwindigkeit; von F. Place 331

XI. Einfarbiger Regenbogen; von F. Mohr 332

XII. Leuchtende Wolken; von J. Schneider 333

XIII. Ueber das magnetische Verhalten einiger Cyanverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts; von J. Wiesener 336

(*Geschlossen am* 10. *Juli* 1863.)

Drittes Stück.

I. Ueber die elastische Nachwirkung bei der Torsion; von F. Kohlrausch 337

II. Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle; von G. Quincke 368

III. Zur mechanischen Wärmetheorie; von A. Dronke 388

IV. Die Thermo-Elektricität, ihrem Ursprunge nach, als identisch mit der Contact-Elektricität betrachtet; von M. Avenarius . . 406

V. Ueber die Einwirkung des Iodmethyls zum Iodstickstoff; Zusammensetzung desselben und über eine neue Stickstoffverbindung; von Stahlschmidt 421

VI. Beobachtungen und Untersuchungen über den Schillerspath von Todtmoos; von Ch. E. Weifs 446

VII. Ueber den Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichts; von A. Schrauf 461

Seite

VIII. Beobachtungen über die permanenten und temporären Modificationen, welche die Wirkung der Wärme einigen optischen Eigenschaften mehrer krystallisirter Körper einprägt; von Des Cloiseaux 481

IX. Bemerkungen zur Theorie der Gase; von J. Stefan 492

(*Geschlossen am* 30. *Juli* 1863.)

Viertes Stück

I. Ueber das Verhalten des Chlorsilbers, Bromsilbers und Iodsilbers im Licht, und die Theorie der Photographie; von H. Vogel . . 497

II. Ueber den Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichts; von A. Schrauf (Schluſs) 553

III. Ueber ein neues Metalloxyd; von J F. Bahr 572

IV. Zur mechanischen Wärmetheorie; von A. Dronke 583

V. Ueber Sphäroïdalzustand; von Berger 594

VI. Nachtrag zu dem Aufsatz: Die Thermo-Elektricität, ihrem Ursprunge nach, als identisch mit der Contact-Elektricität betrachtet; von M. Avenarius 637

VII. Ueber die optische Wirkung der Insecten-Augen; von C. A. Grüel 640

VIII. Ueber ein bisher unbekanntes Meteoreisen; von Haidinger 642

IX. Ein älterer Sternschnuppenfall; von A. Šafařik 643

X. Zusatz zum Aufsatz des Hrn. Dr. Zirkel 644

(*Geschlossen am* 15. *August* 1863.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Bunsen, S. 10.

Taf. II. — Okatow, Fig. 1 bis 6, S. 42. — Gassiot, Fig. 7, S. 132; Fig. 8, 9 u. 10, S. 133; Fig. 11, S. 135. — Wilhelmy, Fig. 12 bis 15, S. 197.

Taf. III. — G. v. Rath, Fig. 1, S. 249; Fig. 2, S. 250; Fig. 3 und 4, S. 251; Fig. 5 u. 6, S. 254; Fig. 7, S. 255; Fig. 8 u. 9, S. 266.

Taf. IV. — Kohlrausch, Fig. 1, S. 347. — Grüel, Fig. 2, S. 641. — Müller, Fig 3 gehört zu einem Aufsatz im nächsten Bande.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz des Hrn. L. v. Károlyi Bd. CXVIII.

S. 548 Z. 16 statt: sel. Oberstl. B^r Ebner lies: Hrn. Oberstl. B^r Ebner

Zum Aufsatz von R. Bunsen Bd. CXIX.

S. 2 Z. 19 v. o. statt: Vorstellungen lies: Darstellungen
S. 9 Z. 14 v. o. statt: nicht lies: nahe
S. 9 Z. 20 v. o. statt: 50 lies: 51

1863. ANNALEN No. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIX.

I. *Zur Kenntnifs des Cäsiums; von R. Bunsen.*

In der ersten ausführlichen Mittheilung über das Cäsium und einige seiner Verbindungen, welche Kirchhoff und ich in diesen Annalen Bd. CXIII, S. 337 veröffentlicht haben, ist ausdrücklich hervorgehoben worden, dafs die dort mitgetheilte Atombestimmung des neuen Metalls, nur als eine vorläufige angesehen werden könne. Das aus fast hunderttausend Pfund Dürkheimer Mineralwasser extrahirte Material, mit dem die ganze Untersuchung ausgeführt werden mufste, betrug nur 2 bis 3 Grm., und gestattete daher eine genauere und definitive Feststellung des Atomgewichtes nicht. Ich hoffte seitdem aus dem Thermalwasser der Murquelle in Baden-Baden, das eine verhältnifsmäfsig erhebliche Reaction auf Cäsium und Rubidium zeigt, ein reichlicheres Material als aus dem Dürkheimer Soolwasser gewinnen zu können; allein durch eine Eindampfung von ungefähr 30000 Pfund dieses Wassers, zu der fast 100 Centner Steinkohlen erforderlich waren, wurde eine Mutterlauge erhalten, die nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Grm. reines Chlorcäsium lieferte. Diese Mutterlauge enthält nach einer von Hrn. Professor Bixio ausgeführten Untersuchung in 1000 Theilen:

schwefelsauren Kalk	1,861
schwefelsauren Strontian	0,492
zweifach borsaure Kalkerde	0,035
Chlornatrium	218,964
Chlorkalium	53,416
Bromkalium	0,303
Chlorrubidium	0,336
Chlorcäsium	0,229
Chlorlithium	17,825
Chlorcalcium	10,495
Chlormagnesium	0,254
	304,210

Auch die mir zu Gebote stehenden Rückstände, welche bei der Darstellung von ungefähr einem halben Pfunde reinen Chlorrubidiums aus Lepidolith abgefallen waren, gaben keine gröfsere Ausbeute, so dafs das zu den nachfolgenden Untersuchungen verwandte Material ebenfalls ein höchst beschränktes gewesen ist.

Als ich mit diesen Vorstellungen des Materials zu einer genaueren Bestimmung des Cäsiumatoms beschäftigt war, sind die HH. Johnson und Allen [1]) so glücklich gewesen, einen amerikanischen Lepidolith zu erhalten, von einem solchen Cäsiumreichthum, dafs aus wenigen Kilogrm. desselben gegen 30 Grm. saures weinsaures Cäsiumoxyd von ihnen dargestellt werden konnte. Mit diesem Material haben die HH. Allen und Johnson die sauren weinsauren Salze des Rubidiums und Cäsiums dargestellt, und die sehr ungleiche Löslichkeit derselben benutzt, um durch wiederholte Krystallisation das Cäsium vom Rubidium zu trennen. Sie erhielten auf diese Weise ein Chlorcäsium, das nach vier von ihnen ausgeführten Analysen folgende Zusammensetzung zeigte:

Chlor	Cäsium
21,044	78,956
21,031	78,969
21,043	78,957
21,063	78,937

1) *Americ. Journ. of Science and Arts*, Vol. XXXV, Jan. 1863. *p.* 94.

Die reinste Chlorverbindung, welche sich nach der von mir zuerst benutzen Methode erhalten liefs, besafs folgende Zusammensetzung [1]):

	Chlor	Cäsium
1. Reinigung	22,334	77,666
2. »	22,334	77,666
3. »	22,316	77,684

Da, wie man aus der Uebereinstimmung dieser letzteren Zahlen sieht, bei der von mir bei der Entdeckung des Cäsiums versuchten Trennungsmethode eine Gränze erreicht wird, über welche hinaus die Reinigung nicht weiter getrieben werden kann, und da die Trennungsmethode der HH. Allen und Johnson für ein so spärliches Material, wie es mir bei meinen Arbeiten zu Gebote gestanden hat, nicht anwendbar ist, so habe ich einen anderen Weg der Reinigung versucht. Derselbe gründet sich darauf, dafs das *saure* weinsaure Cäsiumoxyd gleichwie das entsprechende Rubidiumsalz luftbeständig ist, während das entsprechende *neutrale* Cäsiumsalz sehr leicht an der Luft zerfliefst. Selbst mit geringen Mengen gelingt diese Trennung sehr gut: Nachdem man mittelst einer Probe der von Kalium, Natrum und Lithium völlig befreiten Chlorüre durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd den Rubidiumgehalt des zu scheidenden Gemenges bestimmt hat, verwandelt man die Chlorverbindungen in kohlensaure Salze. Zu der Lösung dieser fügt man etwas mehr Weinsäure hinzu, als erforderlich, um die Cäsiumverbindung gerade in neutrales und die Rubidiumverbindung in saures weinsaures Salz zu verwandeln. Bringt man die durch Abdampfen der Salze gewonnene, zerriebene Masse auf einen Trichter, in welchem sich ein Papierfilterchen befindet, und überläfst man dieselbe einige Zeit in einer mit Wasserdampf geschwängerten Atmosphäre sich selbst, so tropft das zerfliefsende Cäsiumsalz ab, während das luftbeständige saure Rubidiumsalz auf dem Trichter zurückbleibt. Auf diese Weise wurde ein

1) Diese Annalen Bd. CXIII, S. 363.

Cäsiumproduct erhalten, das in Chlorverbindung verwandelt und analysirt folgende Resultate gab:

Aus 1,3033 Grm. der Chlorverbindung wurde erhalten 1,1442 Grm. Chlorsilber. Dieſs entspricht;

Chlor	Cäsium
21,709	78,291

Das Salz zeigte im Spectralapparat nur noch eine verhälnifsmäfsig geringe Rubidiumreaction, hatte aber aus der Weinsäure wieder kleine Mengen von Kalium- und Lithiumverbindungen aufgenommen. Zur Entfernung dieser noch vorhandenen Verunreinigungen wurde dasselbe aus kochender nicht zu concentrirter Lösung mit Chlorplatin gefällt, der durch Decantation mit kochendem Wasser abgespülte und getrocknete Niederschlag durch Wasserstoff reducirt, das Chlorcäsium aus dem reducirten Platin ertrahirt, und diese Reinigung so lange wiederholt, bis die Zusammensetzung der Chlorverbindung unverändert blieb. Auf diese Weise wurde erhalten:

nach der 2. Reinigung mit $PtCl_2$ aus
1,8987 Substanz 1,6342 Chlorsilber;
nach der 4. Reinigung mit $PtCl_2$ aus
1,3835 Substanz 1,1781 Chlorsilber;
nach der 5. Reinigung mit $PtCl_2$ aus
1,3682 Substanz 1,1644 Chlorsilber;
nach der 6. Reinigung mit $PtCl_2$ aus
1,2478 Substanz 1,0623 Chlorsilber.

Diesen Zahlen entspricht der Reihe nach folgende Zusammensetzung der Chlorverbindung:

Chlor	Cäsium
21,293	78,707
21,057	78,943
21,045	78,955
21,052	78,948

Das Mittel aus den drei letzten Versuchen, bei welchen die Zusammensetzung als unveränderlich angesehen werden darf, giebt 21,0513 Proc. Chlor, was mit der aus Johnson und Allen's Versuchen gezogenen Mittelzahl 21,0452 sehr

nahe übereinstimmt. Das genauere Atomgewicht des Cäsiums würde daher seyn:

nach Johnson und Allens Bestimmungen 133,03
nach den meinigen 132,99

Man wird daher das Atom des Cäsiums im Mittel aus diesen Zahlen bis auf die Zeit einer noch genaueren Bestimmung zu 133,0 annehmen können.

Ich habe (diese Annalen CXIII, S. 370) bemerkt, dafs das Chlorcäsium an der Luft begierig Feuchtigkeit anziehe und zerfliefse. Johnson und Allen führen dagegen an, bei dem von ihnen dargestellten und zur Atombestimmung verwendeten Salze das Gegentheil gefunden zu haben. Sie sagen in ihrer oben citirten Abhandlung: »Wir erhielten auf diese Weise eine amorphe Masse von rein weifser Farbe, welche unähnlich dem Bunsen'schen Chlorid, sogar in einer sehr feuchten Atmosphäre nicht merklich zerfliefslich war.« Und weiter unten: »Was die Eigenschaften des Chlorcäsiums anbelangt, so beobachteten wir, dafs dasselbe nicht nur nicht delequescirend, sondern kaum hygroskopisch ist. Das ungeschmolzene und poröse Salz kann mit eben so grofser Genauigkeit wie Kochsalz in feuchter Luft gewogen werden.«

Trotz dieser Angaben kann ich nicht anders als meine frühere Beobachtung vollkommen aufrecht erhalten. Selbst das spectralanalytisch reinste Chlorcäsium, dessen Atomgewicht 133 ist, zeigt sich *an feuchter Luft* in hohem Grade delequescirend, wie die nachstehenden Versuche beweisen: 0,02715 Grm., mit einem Tropfen Salzsäure eingedampftes, 2 Stunden bei 130° getrocknetes, gepulvertes, auf einem Platinschälchen ausgebreitetes Chlorcäsium zerflofs an der Luft schon in ein Paar Stunden zu einer Flüssigkeit, in der keine feste Substanz mehr zu erkennen war, und nahm dabei in den ersten zwei Stunden 0,0068 Grm., in den folgenden zwei Stunden 0,0065 Grm., und nach zwei weiteren Stunden 0,0030 Grm., also innerhalb sechs Stunden mehr als die Hälfte seines eigenen Gewichts an Wasser aus der Luft auf. 22 Milligrm. des geschmolzenen Salzes

zerflossen an der Luft sehr schnell und hatten nach 14 Stunden schon 19 Milligrm., also fast ihr gleiches Gewicht Wasser angezogen. Nur in trockener Luft verdunstete die Flüssigkeit wieder zu einer festen Salzmasse.

Chlorkalium und Chlornatrium, welche ganz auf dieselbe Weise wie das Chlorcäsium zu gleicher Zeit und an demselben Orte derselben Luft ausgesetzt waren, zeigten sich selbst nach 24 Stunden nicht im mindesten deliquescirend. Die HH. Johnsohn und Allen scheinen daher ihre Versuche in verhältnifsmäfsig trockner Luft, in welcher bekanntlich manche deliquescirende Salze beständig erscheinen, angestellt und deshalb die Zerfliefslichkeit des Chlorcäsiums übersehen zu haben.

Wir haben in unserer Abhandlung (d. Ann. Bd. CXIII, S. 378) mit besonderem Nachdruck hervorgehoben, dafs wir in unsere Tafeln nur diejenigen Linien aufgenommen haben, welche in Beziehung auf Lage, Schärfe und Intensität die besten Erkennungsmittel abgeben. Die HH. Johnson und Allen knüpfen daran die Bemerkung: »Bunsen und Kirchhoff stellen in der von ihnen gegebenen Figur 11 Linien dar. Wir finden ohne Schwierigkeit 7 Linien mehr, und bemerken weiter, dafs einige von K. und B. dargestellte Linien nicht in ihren richtigen Lagen eingetragen sind.«

In Beziehung auf diese Bemerkung müssen wir bedauern, dafs die Herren J. und A. eine genauere Vergleichung ihres Spectrums mit dem unserigen unterlassen zu haben scheinen, sie würden sich sonst haben leicht überzeugen können, dafs die von ihnen gegebenen Linien mit den unserigen so genau übereinstimmen, als diefs überhaupt nur möglich ist; dafs dagegen drei Linien auf unserer Tafel sich finden, die gar nicht im Cäsiumspectrum vorkommen. Diese Linien sind durch Verschulden des Lithographen der Creuzbauer'schen Anstalt in Karlsruhe in Folge einer mifsverstandenen, uns nicht zur Revision zugesandten Correctur in eine Anzahl lithographischer Abzüge gekommen und liegen rechts neben den von Johnsohn und Allen

mit VI, X und XV bezeichneten Linien. Ohne diese drei Linien ergiebt sich folgende Uebereinstimmung:

1.	2.	3.	4.
I.	75	25	
II.	80	30	
III.	82,5	32,5	
IV.	85	35	
V.	87,5	37,5	
VI.	91	41	41,7γ
VII.	97,5	47,5	47,6
VIII.	101	51	
IX.	106	56	57,1
X.	107,5	57,5	58,1
XI.	109	59	
XII.	111	61	
XIII.	112,5	62,5	64,1
XIV.	114,5	64.5	65,8
XV.	118	68	68,7
XVI.	121	71	
XVII.	157,5	107,5	106,3β
XVIII.	160	110	109,0α

In der ersten Columne sind die Nummern angegeben, mit denen J. und A. die von ihnen beobachteten Cäsiumlinien bezeichnet haben; in der zweiten die Ablesungen, die sie für diese an der Skale ihres Apparates erhielten; die dritte Columne giebt dieselben Ablesungen, reducirt auf die Skale, welche auf der Spectrentafel in Fresenius Zeitschrift für analyt. Chemie, 1862, Heft 1, Fig. 2 abgebildet ist. Die Reduction ist auf die Angabe von J. und A. basirt, dafs bei ihrer Skale die Natriumlinie bei 100, die blaue Strontiumlinie bei 156 lag. Bei der Skale in Fresenius Zeitschrift liegt der linke Rand der Natriumlinie bei 50, der der blauen Strontiumlinie bei 56; demzufolge sind die Zahlen der dritten Columne aus denen der zweiten einfach durch Subtraction von 50 berechnet. Die vierte Columne giebt die Lage der Cäsiumlinien unserer Zeichnung in Pogg. Ann. reducirt auf dieselbe Skale.

Vergleicht man die einander entsprechenden Zahlen der Columnen drei und vier, so zeigen sich unter denselben keine Abweichungen, die irgend erheblich wären. Eine noch gröfsere Uebereinstimmung wird Niemand erwarten, der sich erinnert, dafs die Ablesungen der absoluten Lage der Spectrallinien an einer Skale, wie sie von uns angegeben ist und wie sie die HH. J. und A., soweit man aus ihren Angaben schliefsen kann, auch benutzt zu haben scheinen, unvermeidliche Beobachtungsfehler zeigen, die um so weniger auffallen können, als durch den Mangel, an Achromasie der Glaslinsen des Apparates und des Auges bewirkt wird, dafs, welche Einstellung dem Apparate auch gegeben seyn möge, nur *eine* Stelle des Spectrums gleichzeitig deutlich mit den Strichen der Skale gesehen werden kann. Wir sind bei der Construction unseres Apparates mit photographischer Skale nicht ohne guten Grund von den mit Kreistheilungen versehenen, eine gröfsere Schärfe der Messungen zulassenden Vorrichtungen abgewichen, welche die Physiker zur Bestimmung von Brechungsverhältnissen durchsichtiger Körper zu benutzen pflegen, da dem Chemiker, für den unser Apparat bestimmt ist, die genaue Kenntnifs der absoluten Lage der einzelnen Spectrallinien von untergeordnetem Interesse, die Leichtigkeit und Schnelligkeit dagegen, mit der die Beobachtung vollführt werden kann, nicht allein oft nützlich, sondern bisweilen unentbehrlich ist, besonders wenn es sich um Linien handelt, die nur vorübergehend aufblitzen. Der Schwerpunkt der chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen liegt vornehmlich in der Sicherheit, mit der die Entscheidung getroffen werden kann, ob 2 Linien identisch sind oder nicht, und diese Entscheidung läfst sich mit der gröfsten Schärfe durch das kleine Prisma am Spalt erreichen.

Ein weiterer Grund für die kleinen Abweichungen der Zahlen der dritten und vierten Columne kann in der Unsicherheit der Interpolation liegen, die ausgeführt werden mufs, um die an einem Apparate erhaltenen Ablesungen auf die Skale eines anderen zu reduciren.

Die HH. J. und A. haben ihre Beobachtungen, um sie mit den unserigen zu vergleichen, auf dieselbe Skale reducirt, auf welche die Columne 3 sich bezieht, und ihre reducirten Beobachtungen in einer Zeichnung dargestellt; diese Zeichnung stimmt mit den Zahlen der Columne 3 sehr schlecht überein, sie müssen daher eine andere Interpolationsformel benutzt haben, als diejenige, auf der diese Zahlen beruhen. Sie geben nicht an, in welcher Weise die Reduction ihrer Beobachtungen geschah; dafs diese Weise aber keine zweckmäfsige gewesen seyn kann, zeigt das folgende Beispiel. Nach den schon oben gemachten Angaben ist der Werth eines Skalentheiles bei den beiden Skalen, auf welche die Zahlen der zweiten und dritten Columne sich beziehen, *nicht* derselbe; weiter entsprechen die Theilstriche 100 und 50 einander genau, da auf diese bei beiden Apparaten die Natriumlinie eingestellt wurde; für die Linie VIII haben J. und A. bei ihrem Apparate die Ablesung 101 erhalten; reducirt man diese auf die andere Skale, so mufs man nothwendig einen Werth finden, der *nahe* 50 ist. In der Zeichnung der HH. J. und A. hat die Linie VIII aber die Gränzen 52,5 und 53,5.

Ein Blick auf die Tafel zeigt, dafs die HH. J. und A. eine grofse Zahl von Linien beobachtet haben, die in unserer Zeichnung nicht dargestellt sind; die Mehrzahl derselben haben wir ebenfalls gemessen, aber nicht in unsere Zeichnung aufgenommen, weil wir bei dieser, wie wir zu wiederholten Malen hervorgehoben haben, nicht die Vollständigkeit der Linien, die vielleicht gar nicht erreichbar ist, erstrebten, sondern das Charakteristische des Anblicks, den die Spectren der einzelnen Substanzen gewähren, so treu als möglich wiederzugeben beabsichtigten. Bei der geringen Zahl von Abstufungen der Helligkeit, welche bei der Chromolithographie mit einiger Sicherheit hergestellt werden konnten, mufsten wir auf die Darstellung der schwächsten Linien verzichten.

In Beziehung auf die Angaben der HH. J. und A. ist noch zu erwähnen, dafs nicht die Linie XV, wie dieselben

behaupten, mit der Fraunhofer'schen Linie *E* an demselben Orte liegt, sondern die Linie XVI.

Um ähnlichen Irrungen, wie sie in der vorliegenden Mittheilung besprochen sind, vorzubeugen und die numerische Vergleichung verschiedener Spectralangaben zu erleichtern, geben wir in Taf. I [1]) die graphische Darstellung der ursprünglichen bei Einstellung des Prismas auf das Minimum der Ablenkung erhaltenen Beobachtungen, denen die in unserem früheren chromolithographischen Spectren in reducirtem Maafse verzeichneten Leitlinien entnommen sind. Die Ordinaten der Contouren der kleinen geschwärzten Flächen, auf die Skale als Abscissenlinie bezogen, stellen die Lichtstärke der einzelnen Linien in ihrer charakteristischen Abstufung dar und beziehen sich auf eine Spaltbreite und Flammentemperatur, bei der die feine helle Linie auf der breiten Linie Caα anfängt scharf und deutlich erkennbar zu werden. Es betrug diese Spaltbreite den vierzigsten Theil des Zwischenraumes zwischen der Natriumlinie und der Lithiumlinie α. Die continuirlichen Spectren, welche einige Stoffe geben, sind der Deutlichkeit wegen besonders gezeichnet und auf den obern Rand der Skale als Abscissenlinie bezogen. Um diese Tafel, welche sich auf die Skale unseres Spectralapparates bezieht, für die Skale irgend eines anderen Instruments, das wir der Kürze wegen mit *B* bezeichnen wollen, brauchbar zu machen, genügt es einfach, sich eines reducirten Maafsstabes zu bedienen, den man an die einzelnen Spectren legt und statt der auf der Tafel befindlichen Skalen zur Ablesung benutzt. Zur Herstellung dieses Maafsstabes dienen die zu unterst der Spectrentafel I gezeichneten Striche, welche die auf unsere Scale bezogene Entfernung der Linien Kaα, Liα, Na, Tl, Srδ, Rbα und Kaβ darstellen. Die Ablesung dieser Linien bezieht sich auf denjenigen Rand derselben, welcher bei Veränderung der Spaltbreite fest bleibt. Man liest an der Skale des Instruments *B* die Lage dieser Linien ab und schreibt

1) In der Tafel ist die Thalliumlinie aus Versehen links von 78 statt links von 68 aufgezeichnet.

an jede derselben die ihr zugehörige abgelesene Zahl. Dadurch erhält man eine Reihe fixirter Skalenwerthe des für das Instrument *B* herzustellenden Maafsstabes und diesen selbst, wenn man die zwischen jenen fixirten Skalenwerthen liegenden Skalentheile interpolirt und aufträgt. In diesen mit numerirten Zehner- und Fünferstrichen versehenen, auf ein Lineal übertragenen Maafstab wird nur die Natronlinie eingezeichnet. Legt man dann den Maafsstab an irgend eins der Spectren so an, dafs seine Natronline auf der Taf. I bei 50 coïncidirt, so giebt derselbe die Lage aller Linien für die photographische Skale des Instruments *B* richtig an. Ist man durch dieses Hülfsmittel über die Lage einer fraglichen Linie orientirt, so kann man sich dann noch leicht mittelst des Spaltprismas über die völlige Identität derselben vergewissern.

Heidelberg den 26. April 1863.

II. *Ueber das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bei Stahlstäben; von Michail Okatow.*

Hr. Kirchhoff hat am Schlusse seiner Untersuchung: »Ueber das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von federhartem Stahl« [1]) den Wunsch ausgesprochen: »Es wäre von Interesse zu prüfen, ob bei Stahlstäben von anderem Querschnitte, als die hier untersuchten ihn haben, das genannte Verhältnifs sich eben so grofs findet. Wäre das der Fall, so würde dadurch die hier gemachte Annahme bestätigt werden, dafs ein gehärteter Stahlstab als homogen und von gleicher Elasticität in verschiedenen Richtungen betrachtet werden darf. Gegen diese Annahme lassen sich Bedenken erheben; in der That kann man sich vorstellen, dafs bei der Härtung, bei der die

1) Pogg. Ann. der Physik und Chemie, Bd. CVIII, 1859.

Wärme von der Axe nach der Peripherie hin abfliefst, die Elasticität in der Richtung der Axe eine andere wird, als in den auf dieser senkrechten Richtungen, und die Molecüle in den äufseren Schichten eine andere Anordnung annehmen, als in den der Axe näheren. Findet dieses statt, so findet es aber, aller Wahrscheinlichkeit nach, im verschiedenen Grade statt, je nach der Dicke des Stabes, und es wird jenes Verhältnifs anders bei dicken als bei dünnen Stäben sich ergeben müssen.«

Die weiter unten beschriebenen Versuche wurden von mir angestellt, um jene aufgestellte Frage wenigstens theilweise zu beantworten und im Laufe des Winters $186\frac{2}{3}$ zu Heidelberg ausgeführt, da es mir vergönnt war, viele ebenso wohlwollende, als belehrende Andeutungen des Hrn. Kirchhoff zu benutzen. Die Versuche wurden nicht nur mit runden, sondern auch mit rechtwinkeligen parallelepipedischen Stäben, sowohl im weichen wie auch im federartig gehärteten und im ausgeglühten Zustande derselben gemacht. Die Untersuchung des Stabes, dessen Querschnitt ein Rechteck war, bot ein besonderes Interesse dar, um den von der Theorie gegebenen Coëfficienten der Torsion zu prüfen; und ich habe keine Mühe, und keine Mittel gespart, um einen parallelepipedischen Stab zu verfertigen, dessen Querschnitt ein möglichst genaues Rechteck war. Ich bedaure nur, dafs ich keine Zeit gehabt habe, um diesen Stab in einen runden umändern zu lassen und diesen dann einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen.

Die Methode der Untersuchung war der Hauptsache nach dieselbe, wie die von Hrn. Kirchhoff a. a. O. beschriebene; der Unterschied meiner Versuche von jenen bestand wesentlich darin, dafs der mittlere Theil des Stabes dessen Torsion und Biegung beobachtet werden sollte, eine ganz freie Oberfläche hatte, indem der Stab mit dem einen Ende in einem etwas verschiebbaren eisernen Klotze befestigt war und am andern Ende eine Klemme mit Querarm trug, an den die Gewichte angehängt wurden. Diese Veränderung in der Vorrichtung des Versuches hatte er-

stens den Vortheil, dafs man sich die Angriffspunkte der äufseren Kräfte genau bestimmen konnte, was nicht der Fall war, als der Stab in seiner Mitte durch eine dünne eiserne Platte unterstützt wurde und die Querarme am Stabe angelöthet waren.

In gleichen Abständen von den beiden wurden zwei Querschnitte im Stabe gewählt; in der Peripherie eines jeden dieser Querschnitte wurden vier kleine Vertiefungen gemacht, die, um 90° von einander entfernt, dazu dienten, die Spitzen der drei Schrauben in sich aufzunehmen, mit welchen die etwas anders als bei den Versuchen von Hrn. Kirchhoff eingerichteten Träger der zwei Spiegel auf dem Stabe befestigt wurden. Ein Blick auf die Fig. 2 und 3, Taf. I, ist genügend, um die neue Einrichtung zu übersehen. Die Wahl der Stellen für diese vier Vertiefungen auf der Peripherie des Querschnitts hängt von den aus der Theorie sich ergebenden Bedingungen ab, wie wir das später sehen werden.

Ich wende mich nun zu den Formeln, welche erlauben, jenes Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation aus der Beobachtung der Werthe des Torsions- und des Biegungs-Winkels zu berechnen.

Die Theorie des Gleichgewichts und der Bewegung eines als unendlich dünn betrachteten Stabes ist in der classischen Abhandlung des Hrn. Kirchhoff über den soeben genannten Gegenstand entwickelt in Crelle's Journal für Mathematik, Bd. LVI, 1858, Seite 285 bis 313; auf diese Abhandlung werde ich mich bei den unten folgenden Formeln beziehen.

Es bezeichne:

s die Länge der Axe des Stabes zwischen den Querschnitten 1 und 2, in welchen die beiden Spiegel auf der Peripherie des Stabes befestigt sind; der Querschnitt 1 möge dabei dem Klotze und Träger zugesetzt seyn, und der Querschnitt 2 möge in der Nähe der Klemme liegen, welche den Querarm und das Gewicht trägt;

σ den Abstand des Punktes 1 von einem beliebigen

Punkte σ der Axe des Stabes zwischen 1 und 2, so dafs σ zwischen den Gränzwerthen 0 und s liegt;

k die Entfernung des Querschnittes 2 von der Ebene, die durch die durch den Anhängepunkt des Gewichtes P senkrecht zur Axe des Stabes hindurchgeht;

l den Abstand des Anhängepunktes von der Axe des Stabes;

ξ, η, ζ die Coordinaten eines Punktes des Stabes in Beziehung auf drei Coordinatenaxen, von denen die ξ-Axe der Länge des Stabes im ungebogenen Zustande desselben und demnach auch einer Seite der Skale parallel ist; die η-Axe ist der anderen Seite der Skale parallel, und die ζ-Axe geht vertical abwärts;

y und z die Coordinaten eines Punktes des Querschnittes des Stabes in Beziehung auf ein Coordinatensystem, dessen Axen den Hauptaxen des Querschnittes parallel sind.

φ den Winkel zwischen den positiven z- und ζ-Axen;

$p\,d\sigma = d\varphi$ den Zuwachs der Torsion des Stabes zwischen den Querschnitten σ und $\sigma + d\sigma$;

$T = \int_0^{\sigma} p\,d\sigma$ stellt die ganze Torsion auf der Strecke s dar;

$q\,d\sigma$ die Biegung der Axe des Stabes in der (ξ, z)-Ebene zwischen den Querschnitten σ und $\sigma + d\sigma$;

$r\,d\sigma$ die unendlich kleine Biegung der Axe des Stabes in der (ξ, y)-Ebene zwischen denselben Querschnitten;

α das mehrfach genannte Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation, welches ich der Kürze wegen den zweiten Elasticitätscoëfficienten nennen will.

Aus der erwähnten Abhandlung in Crelle's Journal kann man ohne Schwierigkeit zu den folgenden Gleichungen gelangen, wenn man nur Rücksicht nimmt auf die unendlich kleinen Gröfsen gewisser Winkel zwischen den Coordinatenaxen der beiden Systeme ξ, η, ζ und y, z.

1. Die bekannte Function f wird gegeben durch die Gleichung

$$(1)\quad f = K.\left\{\tfrac{1}{2}p^2\iint\left[\left(\frac{\partial u_0}{\partial z}-y\right)^2+\left(\frac{\partial u_0}{\partial y}+z\right)^2\right]dy\,dz + (1+\alpha)q^2\iint z^2\,dy\,dz + (1+\alpha)r^2\iint y^2\,dy\,dz\right\},$$

wo die Integrationen auf den ganzen Querschnitt des Stabes ausgedehnt werden, und worin pu_0 das bedeutet, was in der Kirchhoff'schen Abhandlung durch u_0 bezeichnet ist.

2. Die Beziehungen der Function f zu den Momenten der äufseren Kräfte sind gegeben durch die Gleichungen:

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial f}{\partial p} = Pl \\ \dfrac{\partial f}{\partial q} = P(k+s-\sigma)\cos\varphi \\ \dfrac{\partial f}{\partial r} = P(k+s-\sigma)\sin\varphi \end{cases}$$

3. Die Biegungen B und R der Axe des Stabes auf der Strecke (1, 2), respective in der (ξ, ζ)- und in der (ξ, η)-Coordinatenebene, und die Torsion T des Stabes auf derselben Strecke, werden dargestellt durch die Formeln:

$$(3)\quad \begin{cases} -B = \sin\varphi\int_0^s r\,d\sigma + \cos\varphi\int_0^s q\,d\sigma \\ R = \cos\varphi\int_0^s r\,d\sigma - \sin\varphi\int_0^s q\,d\sigma \\ T = \int_0^s p\,d\sigma \end{cases}$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergeben sich die Werthe von p, q, r als Functionen von der Stelle σ des Querschnittes, von seinen Dimensionen und von den Momenten der äufseren Kräfte. Man denke sich diese drei Werthe von p, q, r jeden einzeln mit $d\sigma$ multiplicirt und jedes der drei Producte zwischen den Gränzen 0 und s integrirt; man erhält dann aus den Gleichungen (3) die Werthe der Torsion T und den Biegungen B und R, aus-

gedrückt als Functionen von s, k, l, P und von den Dimensionen des Querschnittes des Stabes.

Der Werth R der Biegung des Stabes in (ξ, η)-Ebene bleibt für unsere Versuche ohne merkliche Wirkung, weil die Spiegel beinahe horizontal sind, und der Beobachter bemerkt auf der Skale keine endliche Bewegung der Fadenkreuze, in Folge der Biegung R. Ich will deshalb den Werth von R nicht näher betrachten.

Der Werth B der Biegung der Axe des Stabes auf der Strecke s zwischen den beiden Spiegeln in der (ξ, ζ)-Ebene läfst sich unmittelbar in den Theilungen der mit dem Stabe parallel gelegten ξ-Axe der Skale ablesen; er ist durch die Formel

$$(4)\quad B = \frac{P(2k+s)s}{4k(1+\alpha)} \cdot \left[\frac{\sin^2\varphi}{\iint y^2\,dy\,dz} + \frac{\cos^2\varphi}{\iint z^2\,dy\,dz}\right]$$

ausgedrückt.

Die Gleichung $T = \int_0^{\cdot} p\,d\sigma$ für den Werth der Torsion geht mit Hülfe des aus den Gleichungen (1) und (2) sich ergebenden Werthes von p über in den folgenden:

$$(5)\quad T = \frac{Pls}{K\iint\left[\left(\frac{\partial u_0}{\partial z} - y\right)^2 + \left(\frac{\partial u_0}{\partial y} + z\right)^2\right]}.$$

Die Berechnung der Gröfsen B und T hängt nun von der Ausführung der drei in den Gleichungen (4) und (5) angedeuteten Integrationen. Die beiden ersten Integrationen machen keine Schwierigkeit, weder für den eliptischen, noch für den rechteckigen Stab.

1. Für den elliptischen Querschnitt, dessen Hauptaxen $2a$ und $2b$ respective den Axen y und z parallel sind, ist:

$$\iint y^2\,dy\,dz = \frac{\lambda}{4}a^2 \text{ und } \iint z^2\,dy\,dz = \frac{\lambda}{4}b^2,$$

wenn λ den Inhalt der Elipse bezeichnet. Es wird demnach die Biegung

$$B' = \frac{P(2k'+s)s}{K(1+\alpha)\lambda} \cdot \left(\frac{\sin^2\varphi}{a^2} + \frac{\cos^2\varphi}{b^2}\right).$$

Wenn nun der Stab um 90° um seine geometrische Axe gedreht wird, so geht sin φ in cos ψ über *et vice versa*, und es ergiebt sich ein neuer Werth der Biegung in der verticalen Ebene (ξ, ζ) des Apparates:

$$B' = \frac{P(2k''+s)s}{K(1+\alpha)\lambda} \cdot \left(\frac{\cos^2\varphi}{a^2} + \frac{\sin^2\varphi}{b^2}\right),$$

so dafs das arithmetische Mittel der beiden Biegungen

$$\frac{B}{2k+s} = \frac{\frac{B'}{2k'+s} + \frac{B''}{2k''+s}}{2} = \frac{Ps}{2K(1+\alpha)\lambda} \cdot \left[\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right]$$

von der Lage der Hauptaxen der Ellipse in der (η, ζ)-Ebene unabhängig ist.

Wenn $\varrho = \frac{a+b}{2}$ den Halbmesser eines anderen Stabes mit kreisförmigem Querschnitte bezeichnet, und wenn die vierte und die höheren Potenzen der Excentricität $\frac{\sqrt{a^2-b^2}}{a}$ unseres elliptischen Stabes gegen Eins vernachlässigt werden dürfen, so läfst sich das arithmetische Mittel der beiden Biegungen ausdrücken durch die Formel:

$$(6) \qquad B = \frac{P(2k+s)s}{K(1+\alpha)\varrho^2\lambda}.$$

Denselben Werth würde die Biegung haben, wenn unser Stab den genau kreisförmigen Querschnitt vom Halbmesser $\varrho = a = b$ hätte; und hieraus erklärt sich die von Hrn. Kirchhoff ausgesprochene Behauptung, dafs bei seinem runden Stabe — und auch bei meinem war diefs der Fall —, dessen wahrscheinlich elliptischer Querschnitt nur eine kleine Exentricität besafs, das arithmetische Mittel aus den beiden oben erwähnten Biegungen B' und B'' eben so grofs ist, wie die Biegung seyn würde, wenn der Querschnitt des Stabes ein Kreis wäre, dessen Radius das Mittel aus den beiden Halbaxen des elliptischen Querschnittes ist [1]).

2. Für den rechteckigen Schaft ist $\varphi = 0$, oder, wenn der Stab um 90° um seine Axe gedreht ist, $\varphi = 90°$, weil

1) Pogg. Ann. a. a. O. S. 371.

die obere Fläche des Stabes als eine horizontale Ebene betrachtet werden darf. Wenn, für $\varphi = 0$, die Höhe $2h$ und die Breite $2b$ des rechteckigen Querschnittes des Stabes respective der ζ- und η-Axe parallel sind, so hat man:

$$\iint y^2\, dy\, dz = \frac{\lambda b^3}{3} \text{ und } \iint z^2\, dy\, dz = \frac{\lambda h^3}{3},$$

und die Biegungen haben nach Gleichung (4) in jenen zwei Fällen folgende Werthe:

$$(7) \quad \begin{cases} B' = \dfrac{Ps}{K\frac{4}{3}\lambda b^3} \cdot \dfrac{s+2k'}{1+\alpha} \\ \text{und} \\ B'' = \dfrac{Ps}{K\frac{4}{3}\lambda b^3} \cdot \dfrac{s+2k''}{1+\alpha} \end{cases}$$

Die Gleichungen (7) geben uns ein Mittel an die Hand, das Verhältnifs der beiden Dimensionen h und b des Querschnittes aus den Beobachtungen der Biegungen bei zwei um 90° verschiedenen Lagen abzuleiten, durch die Formel:

$$(8) \quad h : b = \sqrt{\frac{B''}{s+2k''}} : \sqrt{\frac{B'}{s+2k'}}$$

Dabei ist nicht zu vergessen, dafs $2h$ die Höhe und $2b$ die Breite des Rechteckes bei der Biegung B' bedeutet.

Nachdem wir die Formeln für die Biegungen gegeben haben, wenden wir uns zur Entwickelung der Werthe der Torsion, wobei ich die Gleichung (5) benutze.

Denken wir uns durch einen beliebigen Punkt σ der Axe s des Stabes eine Ebene gelegt, die auf der im Punkte σ an die Curve s gezogenen Tangenten senkrecht steht. Wenn keine äufseren Kräfte auf den Stab wirken, so ist seine Axe eine horizontale Gerade, und jene Ebene ist der (η, ζ)-Ebene parallel. Denken wir uns, wir kennen die Molecüle, die in dieser Ebene liegen. Nach der Biegung und Torsion werden diese Molecüle nicht mehr in der Ebene liegen, die senkrecht auf der an die Axe des Stabes gezogenen Tangente steht, sondern vielmehr auf einer windschiefen Fläche, die nur im Punkte σ und etwa noch in einigen einzelnen Linien jene gedachte Ebene schneidet. Um die geometrische Gestalt dieser windschiefen Fläche

sich vorstellen zu können, muſs man die Gröſsen der senkrechten Abstände aller Punkte derselben von jener Ebene kennen, und gerade diese Abstände sind durch das Product pu_0 ausgedrückt, ja schon durch u_0 selbst, wenn für die Längeneinheit die Gröſse p, die für alle Punkte der Axe constant ist, angenommen wird.

Welches auch die äuſsere Gestalt des Stabes seyn möge: die durch seine Torsion hervorgebrachte windschiefe Fläche besitzt bekanntlich für jeden Querschnitt σ folgende Eigenschaften:

a) Für den Schwerpunkt des Querschnittes, d. h. für Punkt $(y = 0,\ z = 0)$ ist auch

$$(9) \quad u_0 = 0.$$

b) Für jeden Punkt im Innern des Querschnittes, giebt die Gleichung:

$$(10) \quad \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} = 0.$$

c) Wenn $g(y, z) = 0$ die Gleichung der Peripherie des Querschnittes bedeutet, so findet für alle Punkte dieser Peripherie noch die folgende Gleichung statt:

$$(11) \quad \left(\frac{\partial u_0}{\partial z} - y\right)\frac{\partial g}{\partial z} + \left(\frac{\partial u_0}{\partial y} + z\right)\frac{\partial g}{\partial y} = 0$$

Der Werth von u_0 bestimmt sich durch diese drei Bedingungen nur *ein*deutig; sobald man eine Function findet, welche allen drei Bedingungen zu gleicher Zeit genügt, so stellt schon diese Function den richtigen Werth von u_0 für die vorliegende Mantelfläche $g(y, z) = 0$ dar [1]).

Der Werth von u_0, wie er aus den Bedingungen 9) 10) 11) entspringen soll, hängt weder von der Lage des Querschnittes in der Strecke $(0, s)$ ab, noch von der Gestalt der Axe des Stabes, und auch nicht von der Lage der Hauptaxen des Querschnittes in Bezug auf ξ-, η-, ζ-Axen; er ist einzig und allein abhängig von der geometrischen Gestalt und von den Dimensionen der Peripherie des Querschnittes. Das erste von den drei Doppelintegralen, die in dem rechten Theile der Gleichung (1) vor-

1) Kirchhoff, am a. O. in Crelle's Journal S. 297.

kommen, besitzt demnach dieselben Eigenschaften. So lange die Biegung der Axe des Stabes als unendlich klein gegen $\frac{\pi}{2}$ betrachtet werden darf, bleibt das Moment der äufseren Kräfte in Bezug auf die Normale zu einem beliebig genommenen Querschnitte für alle Querschnitte constant, dem Momente $\frac{\partial f}{\partial p}$ derselben Kräfte in Bezug auf die ξ-Axe gleich und von der Lage der Hauptaxen y, z in der Ebene des Querschnittes unabhängig; es verändert nur sein Vorzeichen, je nachdem man das Gewicht bald auf der einen, bald auf der anderen Seite des Querarms aufhängt.

Aus den so eben angeführten Betrachtungen und aus der Gleichung:

$$p = \frac{dT}{d\sigma} = \frac{\frac{\partial f}{\partial p}}{K\iint\left[\left(\frac{\partial u_0}{\partial z} - y\right)^2 + \left(\frac{\partial u_0}{\partial y} + z\right)^2\right] dy\, dz},$$

die aus der Gleichung (1) durch Differentiation nach p unmittelbar folgt, schliefsen wir:

1. Die die Gestalt der windschiefen Fläche bestimmende Coordinate pu_0 bleibt ihrer absoluten Gröfse nach dieselbe, sie verändert nur ihr Vorzeichen beim Versetzen des Gewichtes von dem einen Ende des Querarms auf das andere, — vorausgesetzt, dafs die beiden Hälften des Querarms einander gleich sind, und

2. Der Torsionswerth $T = \int_0^{\cdot} p\, d\sigma$ bleibt ebenfalls unverändert, und zwar sowohl bei jenem Versetzen des Gewichtes (abgesehen von dem Vorzeichen), als auch dann, wenn man die Hauptaxen y, z der Querschnitte um die ξ-Axe oder (was für unseren Fall beinahe dasselbe ist) um die geometrische Axe des Stabes beliebig dreht. Wir werden bald diese beiden Bemerkungen benutzen, während wir jetzt zu den speciellen Ausdrücken der Function u_0 übergehen wollen.

1. Für den Schaft mit *rechteckigem* Querschnitt ist:

$$(12)\quad u_0 = yz + \frac{8\lambda}{\pi^3}\cdot\frac{h}{b}\cdot\sum_{m=0}^{m=\infty}\frac{1}{(2m+1)^3}\times$$

$$\times\frac{e^{(2m+1)\frac{\pi y}{2h}} - e^{-(2m+1)\frac{\pi y}{2h}}}{e^{(2m+1)\frac{\pi b}{2h}} + e^{-(2m+1)\frac{\pi b}{2h}}}\cdot\cos\left[(2m+1)\frac{\pi}{2}\cdot\frac{z+h}{h}\right].$$

Dafs dieser Ausdruck den Gleichungen (9) und (10) genügt, ergiebt sich ohne Weiteres; dafs der Gleichung (11) ebenfalls genügt wird, zeigt die Bemerkung, dafs sie für diesen Fall in folgende zwei Bedingungen zerfällt:

$$(13)\quad \frac{\partial u_0}{\partial z} = y$$

für $z = \pm h$ und für alle Werthe von y zwischen $-b$ und $+b$ und

$$(14)\quad \frac{\partial u_0}{\partial y} = -z$$

für $y = \pm b$ und für alle Werthe von z zwischen $-h$ und $+h$, und dafs man bei der wirklichen Ausführung der beiden letzten Proben des Ausdruckes (12) die Formel

$$\frac{\pi}{2} - x = \frac{4}{\pi}\cdot\sum_{m=0}^{m=\infty}\frac{1}{(2m+1)^2}\cos[(2m+1)x]$$

zu benutzen hat, wo x zwischen 0 und π liegt [1]).

Die Gleichung (12) giebt uns das Mittel an die Hand, die vier Punkte auf der Peripherie des Stabes in den Querschnitten o und s zu erwählen, in denen die Schraubenspitzen der Spiegelträger befestigt werden sollen. Diese vier Punkte sind die Halbirungspunkte der vier Kanten der Rechtecke, weil pu_0 für diese Punkte gleich Null ist, wie auch für den Schwerpunkt ($y = 0, z = 0$) des Rechteckes. Die Axen y und z der Rechtecke enthalten nach der Torsion des Stabes dieselben Molecüle, wie in seiner

1) Lejeune Dirichlet, Ueber die Darstellung ganz willkührlicher Functionen durch Sinus- und Cosinus-Reihen, in Dove's Repertorium der Physik, Bd. 1, S. 174.

ursprünglichen Lage, oder mit anderen Worten: die früher gedachte auf der Axe senkrechte Ebene und die mehrfach genannte windschiefe Fläche schneiden sich für jeden Werth von σ in den diesem Werth von σ entsprechenden y- und z-Axen des rechteckigen Querschnittes. Die Spiegel lassen dann auf der Theilung der ξ-Axe des Stabes den wahren Werth der Biegung der Stabaxe in der $(\xi\zeta)$-Ebene ablesen.

Weil es aber schwer ist, die erwähnten Halbirungspunkte auf der Peripherie des Querschnittes zu finden und genau zu marquiren, so enthalten die Werthe der Biegungen Fehler von der Ordnung der Gröfsen $\frac{y}{s} \cdot T$ oder $\frac{z}{s} \cdot T$; man mufs daher jeden Versuch doppelt anstellen, indem man das Gewicht das eine Mal an die eine, das andere Mal an die andere Seite des Querarms hängt. Hierbei ändert sich, wie schon früher erwähnt wurde, nur das Vorzeichen vor dem der Schraubenspitze entsprechenden Werthe der Verrückung pu_0, und die durch die Spiegel angezeigte Biegung enthält nun einen neuen Fehler, der gleich und entgegengesetzt ist dem beim ersten Versuche begangenen Fehler. Den genauen Werth der Biegung erhält man, wenn man das arithmetische Mittel aus den beiden gefundenen Biegungen nimmt.

Wenn man den Ausdruck (12) bei der Ausführung der in der Gleichung (5) vorkommenden Integrationen benutzt, so erhält man folgende Formel für die Torsion:

$$(15)\quad T = \frac{Ps}{K\frac{4}{3}\lambda h^2} \times \times \frac{2l}{2\left\{1 - \frac{192}{\pi^5} \cdot \frac{h}{b} \cdot \sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{1}{(2m+1)^5} \cdot \frac{e^{(2m+1)\frac{\pi b}{h}} - 1}{e^{(2m+1)\frac{\pi b}{h}} + 1}\right\}}.$$

Durch Division der Gleichungen (15) und (7) durcheinander, ergiebt sich schliefslich die Gleichung zur Berechnung der gesuchten Zahl α:

$$(16)\quad 1+\alpha = \frac{T}{B'} \cdot \frac{s+2k'}{2l} \times$$

$$\times\ 2\left\{1 - \frac{192}{\pi^5}\cdot\frac{h}{b}\cdot\sum_{m=0}^{m=\infty}\frac{1}{(2m+1)^5}\cdot\frac{e^{\frac{(2m+1)\pi b}{h}}-1}{e^{\frac{(2m+1)\pi b}{h}}+1}\right\}.$$

Die hier vorkommende Biegung B' bezieht sich auf den Fall, wo $2b$ die horizontale Dimension des Querschnittes bezeichnet. Der Werth $\frac{b}{h}$ ist aus den Beobachtungen der beiden Biegungen B' und B'' mit Hülfe der Gleichung (8) zu berechnen.

2. Für den *elliptischen* Stab ist das Integral der Gleichungen (9), (10) und (11) eine ganz algebraische Function des zweiten Grades in Rücksicht auf y und z, nämlich

$$(17)\quad u_0 = \frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}\cdot yz,$$

vorausgesetzt, dafs die Gleichung des elliptischen Querschnittes

$$\left(\frac{z}{b}\right)^2 + \left(\frac{y}{a}\right)^2 - 1 = 0 \text{ ist.}$$

Da die Lage der Hauptaxen der Ellipse in der Regel mit der der η- und ζ-Axe nicht zusammenfällt, so schleicht sich in die Ablesungen der Biegungen in der ξ-Axe der Skale ein Fehler ein, dessen Werth für unseren beinahe kreisförmigen Stab gleich $\left(\frac{d'}{2}\right)^2 \cdot \frac{y}{s} \cdot (\pm T)$ ist, wo d die Excentricität bezeichnet. Die Beobachtungen haben gezeigt, dafs der Einflufs dieses Fehlers ziemlich merklich ist; er bleibt aber, wie auch beim prismatischen Stabe, ohne Einflufs auf den Werth von α, wenn man das Gewicht von einem Ende des Querarms auf das andere versetzt und das arithmetische Mittel aus beiden beobachteten Biegungen nimmt.

Setzt man den Werth von u_0 aus (17) in die Gleichung (5) ein, so erhält man als Ausdruck für die ganze Torsion des elliptischen Stabes auf der Strecke s:

$$T = \frac{Ps}{K\lambda} \cdot \frac{2l}{2\left(\frac{a^2b^2}{a^2+b^2}\right)},$$

oder mit Vernachlässigung der vierten Potenz der Excentricität:

$$(18) \quad T = \frac{Ps}{K\lambda\varrho^2} 2l,$$

wo der Buchstab ϱ dieselbe Bedeutung hat wie früher in der Gleichung (6).

Der von uns gedachte kreisförmige Stab vom Halbmesser $\varrho = \frac{a+b}{2}$ besitzt also dieselbe Torsion wie der wirkliche, elliptische Stab; seine Biegung ist aber das arithmetische Mittel aus den zwei Biegungen des wirklichen Stabes bei zwei um 90° von einander verschiedenen Lagen einer Hauptaxe des elliptischen Querschnittes.

Aus den Gleichungen (18) und (6) ergiebt sich schliefslich die gesuchte Gleichung zur Berechnung von α, nämlich

$$(19) \quad 1 + \alpha = \frac{T}{B} \cdot \frac{s+2k}{2s}.$$

Ehe ich zur Zusammenstellung der Beobachtungen übergehe, habe ich noch ein Verfahren zu rechtfertigen, von dem ich bei meinen Versuchen mehrfach Gebrauch gemacht habe, nämlich das Vertauschen der beiden Stab-Enden. Der Werth der Torsion ändert sich dabei nicht; die Biegung aber hatte zwei verschiedene Werthe je nachdem das eine oder das andere Ende des Stabes im Klotze des Trägers befestigt wurde. Der Unterschied der beiden Biegungen war ziemlich grofs; denn der Stab war nicht genau cylindrisch, respective prismatisch. Wenn man aber den Stab als einen abgekürzten Kegel oder als eine abgekürzte Pyramide betrachtet, so giebt das arithmetische Mittel der zwei genannten Werthe der Biegung *die* Gröfse der Biegung, welche der Stab besitzen würde, wenn er ein genauer Cylinder (Prisma) wäre, von demselben Volumen und von derselben Länge s wie der wirkliche Stab. Ich setze dabei voraus, dafs man die zweite Potenz des Ver-

hältnisses der Differenz der Halbmesser an den Enden des Stabes zum Halbmesser in der Mitte derselben gegen Eins vernachlässigen kann. — Bei den Versuchen des Hrn. Prof. Kirchhoff würde ein solches Vertauschen der Enden keinen Zweck haben, weil der Unterstützungspunkt des Stabes sich in der Mitte desselben befand und die unmittelbar beobachteten Werthe der Biegung schon an und für sich solche arithmetische Mittel waren.

Die Gleichungen: (19) für den elliptischen und (16) für den rechteckigen Stab bilden die Grundlage der Berechnungen, welche mit den Resultaten der Biegungen und Torsionen vorgenommen werden müssen, um auf die gesuchte Zahl α zu kommen. Diese beiden Gleichungen lassen sich unter *eine* Formel bringen:

$$1 + \alpha = C\left(\frac{T}{2l}\right) : \left(\frac{B}{s+2k}\right) \quad \ldots \quad (A),$$

wo C ein Coëfficient ist, dessen Werth für den runden Schaft $= 1$ ist, und für den rechteckigen durch die de Saint-Vénant'sche Formel [1])

$$C = 2\left\{1 - \frac{192}{\pi^5} \cdot \frac{k}{b} \cdot \sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{1}{(2m+1)^5} \cdot \frac{e^{(2m+1)\frac{\pi b}{k}} - 1}{e^{(2m+1)\frac{\pi b}{k}} + 1}\right\} \quad \ldots \quad (B)$$

gegeben ist. Dabei bezieht sich, wie früher gesagt, der Werth B der Biegung in der Formel (A) auf den Fall, wo $2b$ die horizontale Dimension (die Breite) des rechteckigen Querschnittes bezeichnet und das Verhältnifs $\frac{b}{k}$ aus der Gleichung (8) zu bestimmen ist [2])

1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences à Paris T.* 36 *et* 37.

2) Anmerkung. Indem $\frac{b}{k}$ in der Formel (B) von 0 bis in's Unendliche wächst, nimmt der Werth von C selbst von 0 bis 2 zu. Für den quadratischen Schaft ist $\frac{b}{k} = 1$, $C = 0{,}841$, die Biegungen $\frac{B'}{s+2k'}$

Ich will nun durch ein Paar Beispiele die Anwendung der im Vorhergehenden entwickelten Formeln auf meine Versuche deutlich zu machen suchen. Später werde ich alle von mir gefundenen Werthe von α in einer Tabelle zusammenstellen, und die zwei anzuführenden Beispiele sollen die Auffindung der Werthe von α''_5 und α_7 der Tabelle zeigen, und zwar bezieht sich das erste Beispiel auf den runden Stab No. 5 im vollständig ausgeglühten und allmählich abgekühlten Zustande, und das zweite auf

---

und $\frac{B''}{s+2k''}$ sind einander gleich und die Gleichung (A) geht über in die folgende:

$$1+\alpha = 0{,}841\,\frac{\left(\frac{T}{2l}\right)}{\left(\frac{B}{s+2k}\right)}.$$

Um die Bedeutung der Zahl 0,841 klar zu machen, denken wir uns, dafs die Länge l des Querarmes so gewählt wurde, dafs die Biegung und die Torsion einer kreisförmigen Stange der Gröfse nach einander gleich sind. Diese Gleichheit findet nicht mehr statt, wenn der runde Stab durch einen quadratischen von demselben Stoff ersetzt wird, während l, s, k dieselben Werthe behalten und der Werth der Torsion wird aus den Ablesungen auf der Skale gröfser ausfallen, als der der Biegung, und während das Verhältnifs der Torsion zur Biegung vorher 1 : 1 war, wird es nun 1 : 0,841.

Da der Werth von C zwischen 0 und 2 liegt, so mufs es einen Fall geben, wo die Gleichheit zwischen den Werthen der Torsion und der Biegung unverändert bleibt beim Ersetzen des runden Stabes durch *einen bestimmten* rechteckigen Stab. In der That, die Gleichung (B) giebt für $C = 1$ als Verhälnifs zwischen der Breite $2b$ und der Höhe $2h$ des rechteckigen Querschnittes:

$$\frac{2b}{2h} = 1+\left(\frac{3}{16}\pi\right)^3 = 1{,}2043.$$

Die Dimensionen des Querschnittes müssen also folgende seyn: die horizontale $2b = \sqrt{\lambda(1+\varphi)}$ und die verticale $2h = \sqrt{\frac{\lambda}{1+\varphi}}$, — $\left[\text{wo } \varphi = \left(\frac{3}{16}\pi\right)^3 \text{ ist}\right]$, — damit die Werthe der Torsion und der Biegung einander gleich sind für dieselben Werthe von l, s und k, in Bezug auf welche jene Gleichheit zwischen T und B für den runden Stab stattfand.

Weil die Gleichungen (10) und (9) bei Vertauschung von y, z, b, h

den quadratischen Stab im genau abgeschliffenen Zustande (No. 7 der Tabelle).

Die erste Colonne giebt die Gröfse der angehängten Gewichte (ein halbes badisches Pfund = 0,25 Kilogramm), und zwar bezieht sich das Vorzeichen + auf den in Fig. 2 Taf. II dargestellten Fall, das (—) auf den Fall, wo das Gewicht an das andere Ende des Querarms versetzt wurde;

die zweite Colonne zeigt die Ablesungen auf der ξ-Axe der Skale durch das zum Spiegel 1 gehörige Fernrohr;

die dritte Colonne — durch das zum Spiegel 2 gehörige Fernrohr;

die vierte Colonne — den Unterschied beider Ablesungen;

die fünfte — die daraus hervorgehende Biegung in Skalentheilen;

die sechste, die siebente und die achte bezeichnen dasselbe in Bezug auf die y-Axe des Stabes, was die zweite, dritte und vierte in Bezug auf die ξ-Axe bezeichnen;

die neunte enthält die Werthe der Torsion in Skalentheilen.

---

respective mit x, $-y$, h, $-b$ unverändert bleiben und die Biegungen (13), (14) dabei nur in einander übergehen, so stellt der Ausdruck:

$$u_0 = -yz - \frac{8\lambda}{\pi^3}\cdot\frac{b}{h}\cdot\sum_{m=\infty}^{m=0}\frac{1}{(2m+1)^3}\times$$

$$\times\frac{e^{(2m+1)\frac{\pi x}{2b}} - e^{-(2m+1)\frac{\pi x}{2b}}}{e^{(2m+1)\frac{\pi h}{2b}} + e^{-(2m+1)\frac{\pi h}{2b}}}\cdot\cos\left[(2m+1)\frac{y+b}{b}\right]$$

auch den richtigen Werth von u_0 dar; ja, er ist sogar dem Ausdruck (12) identisch gleich, da die Gleichungen (9), (10), (13) und (14) den Werth von u_0 nur *ein*deutig bestimmen. Einige convergirende Reihen beruhen auf dieser Identität.

Vermittelst der beiden gefundenen identischen Ausdrücke von u_0 läfst sich ein in Beziehung auf b und h symmetrischer Ausdruck des Coefficienten C ableiten, den ich jedoch hier nicht anführen will, weil er etwas complicirt und deshalb für die Berechnung der Resultate der Beobachtungen ohne weitere Bedeutung ist.

Bei jedem Versuche wurde der Stab so befestigt, 1) dafs er der ξ-Axe der Skale genau parallel war, 2) dafs ferner die Mitte des Stabes in seiner Längsrichtung beinahe horizontal lag, wenn die Hälfte der Gewichte angewandt wurde, deren man sich beim Versuche selbst bediente, und 3) dafs der Querarm, wenn er nicht belastet war, eine horizontale Lage hatte.

1 Gew.	2 x'	3 x''	4 $x''-x'$	5 Biegung.
0	12,07	57,70	45,63	
$+\frac{1}{2}$	40,59	136,84	96,25	50,62 +
0	12,34	58,00	45,66	50,59 +
$-\frac{1}{2}$	40,60	137,82	97,22	51,56 —
0	12,42	58,11	45,69	51,53 —
$+\frac{1}{2}$	40,70	136,92	96,22	50,53 +
0	12,47	58,16	45,69	50,53 +
$=\frac{1}{2}$	40,72	237,89	97,17	51,48 —
0	12,56	58,22	54,66	51,51 —

Mittlerer Werth: $B = 51{,}04$

1 Gew.	6 y'	7 y''	8 $y''-y'$	9 Torsion
0	91,90	108,72	+ 16,82	
$+\frac{1}{2}$	107,75	175,00	+ 67,25	+ 50,43
0	92,03	108,83	+ 16,80	+ 50,45
$-\frac{1}{2}$	75,74	41,42	— 34,32	— 51,12
0	91,74	108,53	+ 16,79	— 51,41
$+\frac{1}{2}$	107,55	174,81	+ 67,26	+ 50,45
0	91,81	108,58	+ 16,77	+ 50,49
$-\frac{1}{2}$	75;57	41,27	— 34,30	— 51,07
0	91,62	108,39	+ 16,77	— 51,07

Mittlerer Werth: $T = -50{,}81$

Die Linie os Taf. II Fig. 1 bezeichnet den Stab selbst; in dem Punkte o und s sind die Spiegel 1 und 2 befestigt; l' und l'' sind die Spitzen an den Enden des Querarms, an welche die Gewichte angehängt werden.

$$os = s;\ sk' = k';\ sk'' = k'';\ l'k' = l';\ l''k'' = l''.$$

Die unmittelbare Abmessung auf einem Stangenzirkel mittelst einer Lupe ergab folgende Werthe für die Linien: $os = 156{,}18$ Pariser Linien; $ol' = 236{,}49$; $ol'' = 237{,}17$; $sl' = 115{,}99$; $sl'' = 118{,}13$.

Die gewöhnlichen trigonometrischen Formeln gaben dann folgende Werthe für

Pariser Linien

$l' = 100{,}512$ $\quad k' = 57{,}89$

$l'' = 103{,}294$ $\quad k'' = 57{,}31$

$2l = 203{,}81$ $\quad 2k = 115{,}20$

$s + 2k = 271{,}38$

Mit Hülfe dieser Werthe folgt aus Formel (A):

$$1 + \alpha' = \frac{T}{2l} : \frac{B}{s+2k} = \frac{5081}{5014} \cdot \frac{27138}{20381} = 1{,}3256$$

Daher ist $\alpha' = 0{,}3256$.

Hierauf wurde der Stab um 90° um seine geometrische Axe gedreht, und dabei wurden seine Enden vertauscht; dann ergab sich folgende Tabelle durch dasselbe Verfahren:

Gew.	x'	x''	$x''-x'$	Biegung
0	10,25	53,42	43,17	
$+\frac{1}{2}$	40,62	133,12	92,50	49,33 +
0	10,47	53,68	43,21	49,29 +
$-\frac{1}{2}$	40,71	134,54	93,83	50,62 —
0	10,55	53,73	43,18	50,65 —
				$B = 49{,}97$

Gew.	y'	y''	$y''-y'$	Torsion
0	100,79	101,22	+ 0,43	
$+\frac{1}{2}$	117,71	168,28	+ 50,57	+ 50,14
0	100,97	101,39	+ 0,42	+ 50,15
$-\frac{1}{2}$	83,46	32,85	— 50,61	— 51,03
0	100,71	101,12	+ 0,41	— 51,02
				$T = 50{,}58$

Die Abmessungen auf dem Stangenzirkel haben gegeben:

$os = 156{,}18$ Pariser Linien, $ol' = 234{,}64$; $sl' = 114{,}82$

$ol'' = 235{,}86$; $sl'' = 117{,}54$

und die Rechnung giebt dann;

$k' = 55{,}96$ $\quad l' = 100{,}26$

$k'' = 55{,}78$ $\quad l'' = 103{,}46$

$2k = 111{,}74$ $\quad 2l = 203{,}72$ P. L.

$s + 2k = 267{,}92$ PariserLinien

und aus der Formel (A) folgt der Werth

$$\alpha'' = \frac{T}{2l} : \frac{B}{s+2k} - 1 = \frac{5058}{4997} \cdot \frac{26792}{20372} - 1 = 0{,}3312.$$

Der wahre Werth von α ist, nach der letzteren von Oben angeführten theoretischen Bemerkungen, das arithmetische Mittel von den beiden Werthen α' und α'', d. h. $= \frac{\alpha' + \alpha''}{2}$ oder

$$\alpha'''_5 = 0{,}3284. \quad \text{(Siehe S. 24).}$$

Zweites Beispiel. Das Verfahren bei der Berechnung der Beobachtungen beim parallelepipedischen Stab ist complicirter als das beim runden Stabe, wie auch hier der Stab in Bezug auf seine Biegung nicht in zwei, sondern in vier verschiedenen Lagen beobachtet werden mufste.

Erste Lage.

Gew.	x'	x''	$x''-x'$	Biegung
0	9,19	55,92	46,73	
$-\frac{1}{2}$ Pfd.	32,65	116,14	83,49	36,76 —
0	9,17	55,94	46,77	36,72 —
$-\frac{1}{2}$	32,61	116,12	83,51	36,74 —
0	9,14	55,91	46,77	36,74 —
$+\frac{1}{2}$	32,52	115,00	82,48	35,71 +
0	9,11	55,88	46,77	35,71 +
$+\frac{1}{2}$	32,47	114,98	82,51	35,74 +
0	9,10	55,88	46,77	35,74 +
				$B = 39{,}23$

Gew.	y'	y''	$y''-y'$	Torsion
0	92,18	96,25	+ 4,07	
$-\frac{1}{2}$	78,47	47,20	— 31,27	— 35,34
0	92,12	96,18	+ 4,06	— 35,33
$-\frac{1}{2}$	78,45	57,18	— 31,27	— 35,33
0	92,10	96,20	+ 4,10	— 35,37
$+\frac{1}{2}$	104,71	144,34	+ 39,60	+ 35,50
0	92,13	96,28	+ 4,12	+ 35,48
$+\frac{1}{2}$	104,70	144,30	+ 39,60	+ 35,48
0	92,10	96,25	+ 4,15	+ 35,45
				$T_m = 35{,}41$

Die Abmessungen mit dem Stangenzirkel ergaben:

$os = 153{,}89$ Par. Lin.; $ol' = 242{,}21$; $sl' = 115{,}22$

$ol'' = 242{,}45$; $sl'' = 115{,}27$

und daraus folgt:

$2l = 182{,}00$ P. L., und $s + 2k = 295{,}33$

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_1 = \frac{3623}{29533} = 0{,}12268; \quad \left(\frac{T}{2l}\right)_1 = \frac{3541}{18200} = 0{,}19456.$$

Zweite Lage.

Die Enden des Stabes wurden gegen die erste Lage vertauscht; der Stab selbst aber wurde nicht um seine geometrische Axe gedreht. In ähnlicher Weise wie vorhin wurde gefunden

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_2 = 0{,}12214 \text{ und } \left(\frac{T}{2l}\right)_2 = 0{,}19549.$$

Das arithmetische Mittel

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_{1\,2} = \frac{0{,}12268 + 0{,}12214}{2} = 0{,}12241$$

der in beiden Lagen gefundenen Biegungen giebt, der letzten theoretischen Bemerkung zufolge, den wahren Werth der Biegung. (Siehe S. 24.)

Dritte Lage.

Der Stab wurde nun in Bezug auf seine Enden in die erste Lage zurückgebracht, dabei aber um 90° um seine Längsaxe gedreht.

Gew.	x'	x''	$x''-x'$	Biegung
$+\frac{1}{2}$	39,50	120,57	81,07	32,68 +
0	17,80	66,19	48,39	32,69 +
$+\frac{1}{2}$	39,52	120,60	81,08	
$-\frac{1}{2}$	39,83	122,118	82,35	33,93 —
0	17,87	66,29	48,42	33,93 —
$-\frac{1}{2}$	39,83	122,18	82,35	
				$B_n = 33{,}31$

Gew.	y'	y''	$y''-y'$	Torsion
$+\frac{1}{2}$	107,29	151,48	+ 44,19	+ 35,63
0	94,38	102,90	8,52	+ 35,65
$+\frac{1}{2}$	107,30	151,47	+ 44,17	
$-\frac{1}{2}$	80,54	53,81	— 26,73	— 35,26
0	94,27	102,80	+ 8,53	— 35,20
$-\frac{1}{2}$	80,50	53,83	— 26,67	
				$T_n = 35{,}45$

Aus der unmittelbaren Abmessung mit dem Stangenzirkel folgte:

$os = 133{,}89$ Par. Lin.; $ol' = 242{,}26$; $sl' = 115{,}35$

$ol'' = 242{,}89$; $sl'' = 115{,}50$

Hieraus:

$$2l = 182{,}07 \text{ P. L. und } s + 2k = 295{,}81$$

so dafs

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_3 = 0{,}11261 \text{ und } \left(\frac{T}{2l}\right)_3 = 0{,}19470 \text{ ist.}$$

Vierte Lage.

Der Stab wurde nun in Bezug auf seine Enden umgedreht, so dafs jetzt dasselbe Ende in dem Klotze befestigt war, wie in der zweiten Lage; um seine Längsaxe wurde aber der Stab im Vergleich zur vorigen, dritten, Lage nicht gedreht. Ebenso wie früher fand man:

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_4 = 0{,}11294 \text{ und } \left(\frac{T}{2l}\right)_4 = 0{,}19500$$

Das arithmetische Mittel aus den Biegungen in der dritten und vierten Lage ist

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_{34} = 0{,}11277.$$

Das Verhältnifs der Höhe $2h$ zur Breite $2b$ des Querschnittes in *der* Lage desselben, welche er beim dritten und vierten Versuch hatte, ist

$$h : b = \sqrt{\left(\frac{B}{s+2k}\right)_{12}} : \sqrt{\left(\frac{B}{s+2k}\right)_{34}} = \sqrt{\frac{0{,}12241}{0{,}11277}} = 1{,}0419.$$

Für dieses Verhältnifs ergiebt sich als Werth des Coëfficienten der Torsion

$$C = 0{,}8089$$

Der mittlere Werth der Torsion ist $T = 0{,}19493 \,.\, 2l$.

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich das gesuchte Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation:

$$\alpha = C.\ \frac{T}{2l} : \left(\frac{B}{s+2k}\right) - 1 = \frac{0{,}8089 \times 0{,}19493}{0{,}11277} - 1 = 0{,}3982.$$

Ich bemerke noch:

Ehe der Stab vollkommen genau abgeschliffen wurde,

machte ich mit demselben vier ähnliche Versuche und fand dabei für die vier Biegungen, entsprechend den im zweiten Beispiele angeführten Biegungen:

$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_1 = 0{,}1080;\ \left(\frac{B}{s+2k}\right)_2 = 0{,}1085;$$
$$\left(\frac{B}{s+2k}\right)_3 = 0{,}0974;\ \left(\frac{B}{s+2k}\right)_4 = 0{,}0966.$$

Die Torsion war:

$$T = 0{,}1707 \,.\, 2l.$$

Der Coëfficient der Torsion

$$C = 0{,}797 \text{ und } \alpha = 0{,}797 \,.\, \frac{0{,}1707}{0{,}0970} - 1 = 0{,}402.$$

Die Stäbe, welche in der Tabelle unter No. 1 und 2 angeführt sind, habe ich mit dem Apparate untersucht, den Professor Kirchhoff früher selbst bei seinen Versuchen gebrauchte.

Für den Stab No. 3 wurde das Gewicht von 1 Hectogramm gewählt.

Bevor ich die aus den Versuchen erhaltenen Zahlenresultate in einer Tabelle zusammenstelle, will ich einige kurze Bemerkungen über die Art und Vorbereitung der Stäbe vorausschicken.

Die von mir geprüften *sieben* Stahlstäbe waren drei verschiedene Arten: No. 1 und 2 waren bezeichnet, als von der Firma stammend: »*Manufactured by Samuel Cocker et Son, Sheffield, best cast steel, round wire*«. Zu derselben Art gehörten noch zwei Stäbe, die von Hrn. Kirchhoff schon untersucht worden waren [1]), und die ich mit No. 8 und 9 bezeichne.

Die Stäbe No. 3, 4, und 5 waren Drahtstäbe aus glattem englischem Gufsstahl, in *der* Härte, wie sie durch den Zug entsteht.

Der parallelepipedische Stab (unter No. 6 und 7) ist vom besten Hunstmann'schen viereckigen Stahl, im heifsen Zustande gewalzt.

1) Pogg. Ann. a. a. O.

Die Länge des geprüften Theiles jedes Stabes ist durch die Abmessungen von *os* mit dem Stangenzirkel gegeben; sie war bei allen Stäben No. 3 bis 7 beinahe dieselbe. Die Dicke hat ungefähr folgende Werthe:

No. 1 und 2, = 1,33 Pariser Lin.
No. 3 = 2,05
No. 4 und 5, = 2,75
No. 7 = 2,67 bis 2,87 P. L.

Der Stab No. 1 besafs eine glatte Oberfläche; er war also im kalten Zustande ein Mal gezogen. Auf diesen Stab bezieht sich der Werth α_1 der Tabelle.

Der Stab No. 2 wurde in Oel gehärtet und verhielt sich wie die Stäbe No. 8 und 9. α'_2. Dasselbe bezieht sich auch auf die Stäbe No. 8 und 9.

Der Stab No. 2 wurde bis zur Rothglühhitze erwärmt, ungefähr 10 Minuten rothglühend erhalten und dann bis zum vollständigen Erkalten in die Lösche gethan. $\alpha''_2 = 0{,}2988$. Da diese Zahl mir zu klein erschien, so wurde der Stab einer nochmaligen sorgfältigen Ausglühung unterworfen, weil ich der Meinung war, dafs die Abkühlung eines solchen dünnen Stäbchens in der kalten Asche viel rascher erfolgen müsse, als bei dem dicken Stabe No. 5, der bei dem nämlichen Verfahren schon ganz weich war.

Das Stäbchen 2 wurde deshalb in einem mit Kohlenstaub gefüllten und durch Lehm gegen allen Luftzutritt verschlossenen Eisenkasten etwa eine halbe Stunde im rothglühenden Zustande erhalten, und dann wurde der ganze Kasten, der noch das Feuer enthielt, mit Asche überschüttet und das Stäbchen erst nach allmählicher Abkühlung (nach etwa 24 Stunden) herausgenommen. Der auf diese Weise geglühte Stab erschien unter der Feile dem Mechaniker Zimmermann (Heidelberg) so weich, dafs ihn derselbe dem weichsten Stahl gleichsetzen zu können glaubte. [Dabei darf ich nicht mit Stillschweigen übergehen, dafs die Oberfläche des Stäbchens nach dem Ausglühen mit kleinen runden braunen Flecken stellenweise bedeckt erschien]. α'''_2.

Der Stab No. 3 wurde in einem Feuer von Tannen-

bis erwärmt und blieb darin so lange liegen, bis dasselbe abgebrannt und der Stab erkaltet war. α'''_3.

Der Stab No. 4 bestand, wie gesagt, aus glattem englischem Gufsstahl, in der Härte, wie sie durch den Zug entsteht. α_4.

Er wurde dann in Oel gehärtet und drei Mal abgebrannt. α'_4.

Die Stäbe No. 5: α_5 und α'_5 entsprachen den Werthen α_4 und α'_4. Nachdem ich den Werth α'_5 im gehärteten Zustande des Stabes bekommen hatte, wurde der Stab mit Oel bestrichen, erwärmt, bis sich eine jede Spur von Oel verflüchtigt hatte; dann wurde er in der Luft abgekühlt und, als er zu erkalten anfing, in Wasser abgekühlt. α''_5. Er wurde hierauf bis zur Rothglühhitze erwärmt, ungefähr 15 Minuten rothglühend erhalten und dann bis zum vollständigen Erkalten in die Lösche gethan. α'''_5. Der Stab war so weich, dafs er sich so viel biegen liefs wie aus der Fig. 6, Taf. II zu sehen ist, und dabei zeigte er doch nicht die geringste Spur von der elastischen Nachwirkung während einer 19-stündigen Wirkung des Gewichtes.

No. 6 und 7: quadratischer Stab. Er war, wie bereits bemerkt, vom Hunstmann'schen viereckigen Stahl, im heifsen Zustande gewalzt, da er eine schwarze Oberfläche besafs. In dem zum ersten Versuche benutzten Zustande war er nur mit der Feile bearbeitet, und er gab den Werth α_6.

Da mir dieser Werth zu grofs erschien, so wurde der Stab mit Hülfe einer empfindlichen Dosenlibelle und eines Theilkreises auf der Drehbank hinsichtlich seiner Winkel geprüft, wobei sich die Winkel zwischen $89\frac{1}{4}°$ und $90\frac{3}{4}°$ ergaben; aufserdem erschienen seine Kanten als nicht vollkommen gerade Linien.

Er wurde nun einer neuen Bearbeitung unterworfen, seine Flächen mittelst eines Messingstabes und Smirgels so lange geschliffen (5 Tage), bis dieselben bei der oben angeführten Prüfung auf der Drehbank nur eine Abweichung von $\pm \frac{1}{4}°$ vom rechten Winkel ergaben, und bis die Kanten dem unbewaffneten Auge als vollkommen ge-

rade Linien erschienen. Nur die optische Prüfung konnte zeigen, dafs die Seitenflächen des Stabes schwach gewölbt waren.

In diesem mit so grofser Sorgfalt herbeigeführten und geprüften Zustande wurde mit dem Stabe abermals ein Versuch angestellt.

Die beiden Enden des Stabes 7 wurden rund abgedreht, damit man den Querarm durch passende Verschiebung horizontal befestigen kann. Beim Versuch No. 6 waren die Enden noch viereckig, so dafs die Lage des Querarms nicht so genau horizontal seyn konnte, während der Querarm kein Gewicht trug. Ich habe wegen dieser verschiedenen kleinen Ungenauigkeiten des Versuches No. 6 nur die zwei ersten Decimalen im Werthe von α_6 gegeben.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, mit Ausnahme von α'_8 und α'_9, werden bei Anwendung der aus der Abhandlung des Hrn. Prof. Kirchhoff bekannten Correctionen etwas kleiner ausfallen, und zwar vermuthe ich aus einem Grunde, den ich hier nicht anführen will, dafs die wahren Werthe von α'''_3 bis α_7 etwa um $2\frac{1}{2}$ Proc. und die Werthe von α_1 bis α'''_2 etwa um $1\frac{1}{2}$ Proc. kleiner sind.

Zusammenstellung der Resultate.

Art des Stabes:	Stricknadelstäbchen von der Fabrik Samuel Cocker et Son, Sheffield.				Glatter englischer runder Draht: lange Stäbe.			Hunstmann'scher Stahl: prismatische Stäbe, im heifsen Zustande gewalzt	
No. des Stabes:	No. 1	No. 2	No. 8	No. 9	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
Zustand des Stabes:									
a) ursprünglicher: wie der Stab von der Fabrik geliefert wird	$\alpha_1 = 0{,}2750$	»	»	»	»	$\alpha_4 = 0{,}2984$	$\alpha_5 = 0{,}2994$	$\alpha_6 = 0{,}40$	$\alpha_7 = 0{,}3982$
b) in Oel gehärtet	»	$\alpha'_2 = 0{,}2968$	»	»	»	$\alpha_4' = 0{,}3199$	$\alpha'_5 = 0{,}3181$	»	»
	oder, nachdem die Correctionen gemacht waren:					Mittelwerth:			
		*) $\alpha'_2 = 0{,}293\,k$	*) $\alpha'_2 = 0{,}294\,k$	*) $\alpha'_2 = 0{,}295\,k$		$\alpha'_{4,5} = 0{,}3190$			
c) theilweise ausgeglüht und abgekühlt	»	$\alpha''_2 = 0{,}2988$	»	»	»	»	$\alpha''_5 = 0{,}3234$	»	»
d) ausgeglüht und allmählich abgekühlt	»	$\alpha'''_2 = 0{,}3037$	»	»	$\alpha'''_3 = 0{,}3278$	»	$\alpha'''_5 = 0{,}3284$	»	»
					Mittelwerth: $\alpha'''_{2,5} = 0{,}3281$				
Differenzen:									
zwischen *d* und *b*	$\delta = \alpha'''_2 = 0{,}0224\,\alpha'''_2$				$\delta = \alpha'''_{3,5} - \alpha'_{4,5} = 0{,}0277\,\alpha'''_{3,5}$				
zwischen *d* und *a*	$\Delta = \alpha'''_2 - \alpha_2 = 0{,}0945\,\alpha'''_2$				$\Delta = \alpha'''_{3,5} - \alpha_{4,5} = 0{,}0890\,\alpha'''_{3,5}$				

*) Kirchhoff, Pogg. Annal. a. a. O.

Schlüsse.

1. Die in der Tabelle angeführten Zahlen sind von der individuellen Beschaffenheit der geprüften Stäbe unabhängig. Dieses folgt daraus, dafs, wenn man mit zwei verschiedenen Stäben von *derselben Art* Stahl und von *denselben Dimensionen* operirt, man für beide Stäbe auf dieselben Zahlen von α kommt. Z. B. die Stäbe von No. 4 und 5 im federharten Zustande und in übrigens bekannten Verhältnissen geben die einander gleichen Zahlen α'_4 und α'_5. Dann ebenso ergab sich die Gleichheit der Werthe von α'_2 bei drei kurzen Stäbchen (No. 2, 8 und 9), die Hr. Kirchhoff bei seinen Versuchen gebrauchte.

2. Die Werthe von α sind sowohl für verschiedene Stahlarten von demselben Zustande, wie auch für verschiedene Zustände einer und derselben Stahlart verschieden.

3. Aus der Gleichheit der Werthe von α'''_3 und α'''_5 folgt, dafs die Zahl α beim ausgeglühten und allmählig abgekühlten Stahl von einer bestimmten Art unabhängig ist von den Dimensionen des Querschnitts des Stabes. Die Querschnitte der Stäbe No. 3 und 5 verhalten sich wie 10 : 18. Damit stimmt auch die Gleichheit der Werthe von α_6 und α_7 überein, die sich ebenfalls auf eine im heifsen Zustande verfertigte Waare beziehen, obwohl jene Gleichheit nicht als ein entscheidender Beweis dienen kann, weil die Dimensionen der Stäbe No. 6 und 7 nicht weit von einander verschieden waren.

4. Mit Rücksicht: *a*) auf die längst bekannte Thatsache, dafs bei den Stäben der von mir untersuchten Art der Elasticitätsmodul E von den Dimensionen und der Gestalt des Querschnittes des Stabes unabhängig ist; *b*) auf den Umstand, dafs bei einem ausgeglühten und nur allmählich abgekühlten Stahlstabe sich sonst keine Bedenken gegen die elastische Isotropie des Stabes erheben lassen, und *c*) auf die unter 3 angeführte Unabhängigkeit der Zahl α von der Dicke der Stäbe, — ergiebt sich der Schlufs als der wahrscheinliche, dafs der ausgeglühte und allmählich

abgekühlte Stahl ein in allen Richtungen homogen-elastischer Körper ist, und dafs demgemäfs die Zahl α und der Elasticitätsmodul E die beiden Constanten sind, welche die elastischen Verhältnisse des Stoffes zu irgend welchen äufseren Kräften vollkommen bestimmen. Das bei meinen Versuchen fehlende Controlexperiment mit dem in einen runden verwandelten prismatischen Stabe hoffe ich bei einer nächsten Gelegenheit auszuführen.

5. Indem die Zahl α bei dem allmählich abgekühlten Stahl, der unter 4) angeführten Behauptung zufolge, das bekannte Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bedeuten soll, kann dieselbe bei den gezogenen und gehärteten Stäben nur annäherungsweise den Werth jenes Verhältnisses darstellen, weil diese Stäbe wegen der auf sie angewandten Zugkraft, respective der plötzlichen Abkühlung, nicht als homogen-elastische sondern vielmehr als krystallinische, eine Symmetrieaxe der Elasticität besitzende Körper betrachtet werden müssen.

6. Zieht man einen Stahldraht im kalten Zustande durch eine Oeffnung, die kleiner ist als der Querschnitt des Drathes, so wird dieser Draht in radialer Richtung bleibend zusammengedrückt, in der Längsrichtung aber ausgezogen; die Molecüle nähern sich also in radialer Richtung, während sie in der Längsrichtung sich von einander entfernen, und man kann vermuthen, dafs man jetzt, um eine bestimmte vorübergehende Zusammendrückung des Querschnittes hervorzurufen, eine gröfsere Kraft brauchen würde, als man vor dem Durchziehen gebraucht hätte, um die nämliche vorübergehende Quercontraction zu bewirken. Daraus könnte man schliefsen, dafs das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation *nach* dem Durchziehen des kalten Drahtes kleiner ist als *vor* demselben. Und diese Erscheinung trat wirklich ein, wie diefs die beiden Differenzen Δ zeigen.

7. Die plötzliche Abkühlung des rothglühenden Stabes übt eine ähnliche Wirkung auf die Zahl α aus, wie das Durchziehen desselben durch einen Drahtzug, aber in ei-

nem schwächeren Grade, da die Differenzen $\delta < \Delta$ sind, und diese Wirkung ist desto schwächer, je allmählicher die Abkühlung des Stabes vor sich geht.

Einzelne Bemerkungen über die elastische Nachwirkung.

Die elastische Nachwirkung war ziemlich bedeutend bei den gezogenen Drähten, sobald man die Gewichte ziemlich grofs machte. Der dünne kurze Stab No. 2 zeigte im federharten Zustande beim Gebrauch der Gewichte von zwei Hectogrm. keine elastische Nachwirkung; bei dem gezogenen Stabe No. 1 aber äufserte sich dieselbe sehr bedeutend, etwa um ein Zehntel eines Skalentheiles während etwa 5 Minuten nach dem Momente des Anhängens der Gewichte. Sobald man aber kleine Gewichte (4 bad. Loth) nahm, wurde die Nachwirkung unbedeutend. Auch die dicken gezogenen Stäbe No. 4 und 5 zeigten merkliche elastische Nachwirkung beim Anhängen eines halben Pfundes: ich habe z. B. am einen Ende des Stabes No. 4 während 9 Stunden ein Gewicht von $\frac{1}{2}$ badischen Pfund hängen lassen, und dabei zu Anfang und am Ende jener Zeit folgende Ablesungen gemacht:

	Abends um 11 Uhr	Morgens um 8 Uhr
x'	= 31,08	31,60
x''	= 155,98	156,92
$x'' - x'$	= 124,90	125,32
y'	= 100,20	100,27
y''	= 53,36	52,80
$y' - y''$	= 46,84	47,47

Die Differenzen waren demnach $= 125{,}32 - 124{,}90 = +0{,}42$ für die Biegung, und $= 47{,}47 - 46{,}84 = 0{,}63$ für die Torsion.

Bei den federharten, wie auch bei vollkommen ausgeglühten runden Stäben und bei dem Hunstmann'schen heifsgewalzten Stabe habe ich unter Anwendung der Gewichte von 4 bad. Loth und von 1 Hectogrm. für dünnere und von $\frac{1}{2}$ bad. Pfund für dickere Stäbe entweder gar keine elastische Nachwirkung bemerkt, oder eine vollstän-

dig unbedeutende. Nur bei einem einzigen Stabe, nämlich beim Stabe No. 5, im dritten, theilweise ausgeglühten Zustande desselben, ergab sich die elastische Nachwirkung im *entgegengesetzten* Sinne. Dieser Eigenthümlichkeit wegen will ich hier die Beobachtungen anführen, die ich an diesem Stabe gemacht habe.

	Gew.	x'	x''	$x''-x'$	Biegung
	0	26,03	78,40	52,37	
	$+\frac{1}{2}$ Pfd.	52,72	156,15	103,43	51,06 +
	0	26,57	78,91	52,34	51,09 +
	0	26,62	79,17	52,55	
Um $9^h 30'$ vor Mittag	$-\frac{1}{2}$	52,61	156,83	104,22	51,67 —
» $9^h 48'$ » »	0	26,56	79,17	52,60	51,62 —

	Gew.	y'	y''	$y''-y'$	Torsion
	0	92,82	102,77	+ 9,95	
	$+\frac{1}{2}$	107,82	168,23	+ 60,41	+ 50,46
	0	93,28	103,23	+ 9,95	+ 50,46
	0	93,05	103,10	+ 10,05	
Um $9^h 30'$ vor Mittag	$-\frac{1}{2}$	78,23	37,00	— 41,23	— 51,28
» $9^h 48'$ » »	0	92,88	102,86	+ 9,98	— 51,21

Die Zwischenzeit je zweier auf einander folgenden Beobachtungen betrug eine Viertelstunde, so dafs der ganze Versuch etwas über $\frac{5}{4}$ Stunden dauerte.

Die vorletzte obiger Beobachtungen um $9^h 30'$ v. M. ergab, wie man sieht, als Resultat bei der Belastung von $\frac{1}{2}$ Pfund

$$x''-x' = 104{,}22 \text{ und } y''-y' = -41{,}23.$$

Das Gewicht wurde dann abgenommen und 18 Minuten später fand man: $x''-x' = 52{,}60$ und $y''-y' = +9{,}98$.

Nach Verlauf von $4^h 37'$ (also um $2^h 25'$ nach Mittag) wurde wieder beobachtet und gefunden:

Gew.	x'	x''	$x''-x'$
0	26,77	79,03	52,26
	y'	y''	$y''-y'$
0	92,33	102,48	+ 10,15

Diese Ablesung hatte nichts Auffallendes: der Stab war während dieser Zeit noch mehr in seine frühere Lage zurückgeführt, er war gerader geworden. Nun wurde $\frac{1}{2}$ bad.

Pfund angehängt und um 6^h 55′ Abends, also nach Verlauf von 4^h 30′ fand man:

	$+\frac{1}{2}$	53,29	156,37	103,08 für x
und	$+\frac{1}{2}$	107,50	167,71	$+$ 60,21 für y,

so dafs die Biegung $=$ 50,82 statt 51,07 und die Torsion $+$ 50,06 statt $+$ 50,46 war. Dieses Resultat war ein unerwartetes. Früher, wo das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Pfund blofs $\frac{1}{4}$ Stunde wirkte hatte sich eine gröfsere Biegung (resp. Torsion) ergeben als jetzt, wo dasselbe Gewicht 18 Mal so lange wirkte. Diese Erscheinung wurde bei demselben Stabe mehrmals beobachtet, bei anderen zeigte sie sich aber nicht.

Erläuterung zu den Figuren, Taf. II.

Figur No. 2 stellt den Träger, den Klotz mit dem Gegengewicht und den prismatischen Stab mit dem Querarm und dem angehängten Gewichte dar. Auf dem Stabe liegt die Wasserwaage und auf dem Querarm hängt die Libelle. Die Fäden von zwei Senkeln gehen nach den Fernröhren hinauf. Der Spiegel hängt an dem Stäbchen, das mit der ξ-Axe der Skale parallel ist. Vergleiche Poggendorff's Ann. Bd. 108, Taf. I, Fig. 2.

Figur No. 3 stellt in gröfserem Mafsstabe die Einrichtung eines von den beiden Trägern, die für die beiden Spiegelchen des Stabes bestimmt sind, dar, und

Figur No. 4 ist der Querschnitt eines Spiegelträgers, erzeugt durch eine Ebene, die durch die Mitte des Trägers senkrecht gegen die Längenaxe des Stabes gelegt ist.

Figur No. 5 ist der Querschnitt der Würfel, die den Kern des Klotzes bilden, und dient dazu, um die Bewegungen, welche der Klotz annehmen kann, deutlich zu machen.

Figur No. 6 ist das annähernde Bild der bleibenden Biegung, die der Stab No. 5 in seinem vierten, ausgeglühten, Zustande, ohne zu zerspringen, erleiden konnte.

Heidelberg, im März 1863.

III. *Ueber die Thorerde und deren Verbindungen; von J. J. Chydenius.*

(Aus der akademischen Abhandlung: *Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Helsingsfors* 1861 im Auszuge übersetzt von C. Rammelsberg.)

1. Vorkommen der Thorerde in der Natur.

Die bisjetzt bekannten thorerdehaltigen Mineralien sind: Thorit, Orangit, Pyrochlor, Tachyalphtit und Monazit.

Das spec. Gew. des Orangits fand der Verf. = 4,888 — 4,939 — 4,980 — 5,015 — 5,031 — 5,137 — 5,205. Die früheren Angaben sind: 5,19 Damour; 5,34 Krantz; 5,397 Bergemann. Mittel = 5,112.

Das spec. Gewicht des Thorits war = 4,344 — 4,397. Früher = 4,630 Berzelius; 4,686 Bergemann. Mittel = 4,514.

Chydenius fand im *Orangit*:

Kieselsäure	17,76
Thorerde	73,80
Kalk	1,08
Bleioxyd	1,18
Wasser	6,45
	100,27.

Er ist gleichfalls der Ansicht, dafs Orangit und Thorit dasselbe Mineral seyen.

Eine von ihm angestellte Analyse des *Pyrochlors* von Brevig (spec. Gew. = 4,180) gab:

Fluor	Nicht best. [1])
Niobsäure Titansäure	61,07
Zinnsäure	0,57
Thorerde	4,62
Ceroxyd	5,00
Uranoxydul Eisenoxydul	2,82
Kalk	16,02
Natron	4,60
Wasser	1,17
	95,87.

Unter den von Mosander hinterlassenen Präparaten fand sich eine kleine Menge »schwefelsaurer Thorerde aus *Euxenit*,« von deren Reinheit der Verf. sich überzeugte. Dennoch gelang es ihm nicht, aus Euxenit von Arendal diese Erde darzustellen, so dafs Mosander wohl eine andere Abänderung (oder vielleicht ein anderes dem Euxenit ähnliches Mineral) benutzt hat.

Thorium.

Das Metall wurde aus Chlorthorium durch Kalium oder Natrium reducirt, während die Zersetzung des Doppelfluorürs sehr unvollkommen erfolgt. Dunkelgraues Pulver, dessen spec. Gew. = 7,657 — 7,795 ist. Es verbrennt an der Luft mit starkem Glanz, zersetzt das Wasser nicht, wird von Schwefelsäure nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen aufgelöst. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich um so schwerer auf, je stärker es verdichtet ist, während es von Salpetersäure leicht aufgelöst wird.

Thorerde.

Aus dem Orangit erhält man sie auf folgende Art: Man zersetzt ihn mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt die gelbe

1) Der P. entwickelt beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine nicht unbedeutende Menge Fluorwasserstoff. Chydenius hat das Natron als 6,23 Fluornatrium berechnet, was 2,82 Fluor entspricht.

Gallerte mit Wasser, wodurch eine vollständige Auflösung entsteht, scheidet dann die Kieselsäure auf gewöhnliche Art ab, befreit die Flüssigkeit vom Blei durch Schwefelwasserstoff und fällt dann die Erde mit Ammoniak. Um sie zu reinigen, löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt Ammoniak beinahe bis zur Neutralisation, und dann eine kochend gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali hinzu. Dadurch schlägt sich ein Doppelsalz nieder, welches man mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali auswäscht. Man löst in Wasser mit Zusatz von etwas Säure auf [1]), fällt mit Ammoniak und wiederholt diese Operation. Beim Trocknen zieht das Hydrat Kohlensäure an.

Auch kann man die fast neutrale Auflösung mit Oxalsäure fällen, und den Niederschlag durch Glühen in rein weiſse Thorerde verwandeln.

Durch Glühen des Hydrats erhält man die wasserfreie Erde als graugelbe Masse. Die Form der durch Schmelzen mit Borax im Porcellanofen erhaltenen Krystalle ist viergliedrig; die Thorerde scheint darnach mit Zinnstein und Rutil isomorph zu seyn [2]). Ihr spec. Gewicht fand sich = 9,077 — 9,20 (die von Mosander dargestellte = 9,523.)

Das Hydrat löst sich in den meisten Säuren (ausgenommen Oxal-, Molybdän- und Fluorwasserstoffsäure) leicht auf, aber die wasserfreie Thorerde nur in Schwefelsäure bei einer Temperatur, bei welcher sich ein Theil der Säure verflüchtigt; die so entstandene Salzmasse bildet mit hinreichend viel Wasser eine klare Auflösung. Doch bedarf es eines langen Erhitzens mit Schwefelsäure, wenn die Thorerde nicht sehr fein zertheilt ist. Von Chlorwasserstoffsäure werden nur unbedeutende Mengen aufgelöst.

Die Thorerde wird aus allen ihren Auflösungen (ausgenommen in Weinstein- oder Citronensäure) durch Kali,

1) Nach Berzelius löst es sich leicht in warmem Wasser, im Gegensatz zu der Zirkonverbindung. Der Verf. bemerkt, dafs es sich selbst in vielem Wasser sehr langsam auflöse, und dafs er keine Zirkonsäure in dem ungelösten Theil gefunden habe.

2) Diese Ann. Bd. 110, S. 642.

Natron, Ammoniak und kohlensauren Beryt vollständig gefällt. Der Niederschlag ist im Ueberschufs der reinen Alkalien unauflöslich, dagegen in kohlensauren Alkalien leicht löslich. Die Niederschläge mit Kali oder Natron lassen sich vollständig auswaschen, so dafs die Erde kein Alkali zurückhält.

Die Thorerde wird aus schwach sauren Auflösungen durch schwefelsaures Kali, wie Berzelius vorgeschrieben hat, vollständig gefällt. Ebenso verhält sich Oxalsäure.

Ihre am meisten unterscheidende Eigenschaft ist das schon von Berzelius beschriebene Verhalten der Auflösung des Sulfats beim Erhitzen; der Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder auf. Doch darf die Flüssigkeit weder zu concentrirt noch zu verdünnt seyn. Der Verf. erhielt aus schwach sauren Auflösungen einen wollig-flockigen, aus neutralen schon bei 70 bis 80° einen mehr pulverigen Niederschlag; dabei bleibt aber ein Theil der Thorerde immer in der Auflösung.

Setzt man unterschwefligsaures Natron zu einer neutralen oder schwach sauren Auflösung von Thorerde, und kocht oder läfst in der Wärme stehen, so fällt ein Gemenge von unterschwefligsaurer Thorerde und Schwefel nieder, doch ist die Fällung nicht ganz vollständig.

Kaliumeisencyanür giebt einen weifsen Niederschlag.

Bisher war die quantitative Trennung der Thorerde von gewissen ähnlichen Körpern, namentlich Ceroxyd und Zirkonsäure, nicht geglückt. Zur Scheidung von dem ersteren kann man sich des unterschwefligsauren Natrons bedienen, welches Ceroxyd [1]) nicht niederschlägt, wiewohl man, dem Gesagten zufolge, hierbei einen Verlust an Thorerde erleidet.

Ob sich die ungleiche Löslichkeit der Doppelfluorüre für die Trennung von der Zirkonsäure benutzen lasse, hat der Verf. nicht untersucht. Von Titan-Niob- und Unterniobsäure trennt man Thorerde durch Oxalsäure, welche

1) Der Verf. versteht unter Ceroxyd wohl immer Ceroxydul.

jene Säuren nicht fällt. Durch schwefelsaures Kali werden die Niobsäuren theilweise mit gefällt.

Was nun die atomistische Zusammensetzung der Thorerde betrifft, so entscheidet sich der Verf., nach einer Discussion der entgegenstehenden Ansichten, für die ursprüngliche von Berzelius. Sie bildet nach ihm den Uebergang von den Erden zu den schwachen Säuren RO^2, und reiht sich zunächst der Zirkonsäure an.

Schwefelthorium.

Der Verf. stellte es durch Glühen von Thorerde in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf dar. Es ist schwarz, wird beim Reiben grau, metallglänzend, verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Thorerde, wird von Chlowasserstoffsäure gar nicht, von Salpetersäure schwer angegriffen.

In Königswasser löst es sich vollständig auf; mit Kalihydrat geschmolzen und mit Wasser behandelt, hinterläfst es die Thorerde, während Schwefelkalium sich auflöst. In Chlor erhitzt, verwandelt es sich in Chlorthorium, welches sich in dem kälteren Theil des Gefäfses absetzt. Sein spec. Gewicht ist = 8,29.

Zwei Versuche gaben beim Glühen 88,44 und 79,09 Proc. Thorerde, entsprechend ThS.

Durch Glühen in Wasserstoffgas verliert es keinen Schwefel.

Wird bei seiner Darstellung schwächere Glühhitze angewandt, so erhält man ein Product, welches, mehreren Versuchen zufolge, eine constante gröfsere Menge Thorerde, 84,14 — 84,22 — 84,60 Proc., beim Rösten liefert, und welches wahrscheinlich ein Oxysulfuret ThS + 2ThO ist.

Stickstoffthorium (Thoriumamid).

Thorerde erleidet beim Glühen in Ammoniak oder einem Gemenge desselben mit Wasserstoff keine Veränderung. Erhitzt man aber die trockene Mischung von Chlorthorium und Chlorammonium in Chlorwasserstoffgas so

lange als noch Chlorammonium entweicht, so bleibt ein weifses lockeres Pulver, welches, mit Wasser ausgewaschen, beim Schmelzen mit Kalihydrat, Ammoniak entwickelt. Die Analysen zeigten jedoch, dafs es ein Gemenge von Thorerde mit wenig von einer Stickstoffverbindung war. Beim Glühen von Chlorthorium in Ammoniak erhielt der Verf. dasselbe Resultat.

Haloïdsalze des Thoriums.

Chlorthorium. Durch Auflösen von Thorerdehydrat in Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen erhält man keine krystallisirende Verbindung. Die trockene Salzmasse hinterläfst beim Erhitzen Thorerde.

Die wasserfreie Verbindung entsteht durch Glühen von Thorerde (am besten aus dem Oxalat dargestellt) mit Kohle in Chlor. Sie setzt sich nahe der Stelle, wo die Mischung lag, als rein weifses krystallisirtes Sublimat an, weiterhin jedoch in pulveriger Form. Sie zieht schnell Feuchtigkeit an, löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf, ist bei 440° C. noch nicht flüchtig, und ihre Krystalle gehören, nach A. Nordenskiöld's Untersuchung, wahrscheinlich zum zweigliedrigen System, doch erlaubte ihre grofse Veränderlichkeit nur, festzustellen, dafs es rechtwinklich vierseitige Tafeln sind, deren Randzuschärfung unter etwa 129° 7′ und 143° 8′ gegen die Tafelfläche geneigt ist.

Die Analyse ergab 37,7 Proc. Chlor (Berzelius hatte 37,52 gefunden).

Nach Berzelius bildet sich bei der Darstellung des Chlorthoriums ein weifser Dampf, der sich in einer Vorlage verdichten läfst, sich nur theilweise in Wasser auflöst, und gallertartige nur in Schwefelsäure lösliche Thorerde hinterläfst. Die Versuche des Verf. scheinen zu beweisen, dafs diese Substanz nichts als feinzertheiltes Chlorthorium ist.

Chlorthorium-Chlorammonium. Dampft man eine Auflösung von Thorerde in Chlorwasserstoffsäure mit Zusatz von Chlorammonium ab, und erhitzt die trockene Masse in Chlorwasserstoffgas, so bleibt eine gesinterte in Wasser lös-

liche Masse, welche mit Kali-Ammoniak entwickelt und Thorerde abscheidet. Die Verbindung, unter der Luftpumpe getrocknet, verlor bei 100° 11,43 Proc. Wasser, und gab 43,45 Chlor und 29,6 Thorerde, so dafs sie der Formel (2 Am Cl + Th Cl) + 4 aq entspricht, von welchen 4 At. Wasser 3 At. bei 100° entweichen.

Iodthorium krystallisirt nicht gut, und färbt sich am Licht braun.

Fluorthorium bildet einen gelatinösen Niederschlag, wenn man Fluorwasserstoffsäure zu einer Lösung von Chlorthorium setzt, verwandelt sich aber bald in ein schweres weifses Pulver. Die Flüssigkeit enthält keine Thorerde mehr. Das Fluorthorium ist unlöslich in Wasser und Fluorwasserstoffsäure; beim Glühen hinterläfst es Thorerde.

In einem Versuche verlor das Präparat bei 100° 5,10 Proc., bei 140°, als der Verlust constant wurde, noch 3,16 Proc. Mit Schwefelsäure zersetzt und mit Ammoniak gefällt, gab es 70,31 Proc. Thorerde = 61,94 Thorium.

In einem zweiten Versuch betrug der Gewichtsverlust bei 100° 6,95 Proc., die Thorerde 68,95 = 60,74 Proc. Thorium.

Eine bei 200° getrocknete Probe gab beim Glühen 84,40 Proc. Thorerde = 74,34 Thorium.

Das Salz ist folglich Th Fl + 2 aq, und verliert bei 100° ein halbes, bis 140° ein ganzes At., bei 200° aber nicht vollständig 2 At. Wasser.

Kalium-Thoriumfluorür erhält man durch Kochen frisch gefällten Thorerdehydrats mit einer concentrirten Auflösung von saurem Fluorkalium und Zusatz von etwas freier Fluorwasserstoffsäure. Es entsteht dadurch ein schweres feines Pulver, von dem sich bei längerem Kochen mit Wasser nichts auflöst. Bei 100° getrocknet, gab es bei der Analyse 53,37 Thorerde und 19,85 Kali = (K Fl + 2 Th Fl) + 4 aq.

Wenn man zu einer etwas sauren Auflösung von Thorerde in Chlorwasserstoffsäure saures Fluorkalium setzt, so entsteht sogleich ein flockiger, bald pulverig werdender Nie-

derschlag, der bei 150° nichts am Gewicht verliert, und bei der Analyse 70,66 Proc. Thorerde und 12,37 Kali gab, = (KFl + 4 ThFl) + aq.

Einen ganz ähnlichen Niederschlag erhält man bei Anwendung von neutralem Fluorkalium, allein zwei Analysen gaben 69,15 und 69,68 Thorerde gegen 13,27 und 13,60 Kali, was (2 KFl + 7 ThFl) + 3 aq entspricht, aber wohl ein Gemenge der beiden Doppelfluorüre ist.

Aus Chlorthorium und neutralem Fluornatrium wurde ein Niederschlag erhalten, der, bei 100° getrocknet, 82,91 Proc. Thorerde und nur 1,34 Natron gab, mithin im Wesentlichen nur Fluorthorium war.

Hinsichtlich seiner Fluorverbindungen hat das Thorium also keine Aehnlichkeit mit dem Zirkonium, Kiesel, Titan und Zinn.

. . . . . .

Sauerstoffsalze.

Kohlensaure Thorerde. Wie schon erwähnt, zieht Thorerdehydrat aus der Luft Kohlensäure an. Als es in Wasser vertheilt und längere Zeit Kohlensäure eingeleitet wurde, verwandelte es sich in ein Carbonat, welches, bei 100° getrocknet, 81,48 Proc. Thorerde lieferte.

Durch Fällung einer Auflösung von Thorerde in Chlorwasserstoffsäure mit (nicht überschüssigem) kohlensaurem Natron erhält man einen Niederschlag, der nach dem Trocknen glasige Stücke bildet, und 7,33 Kohlensäure gegen 81,33 bis 82,33 Thorerde gab.

Das Carbonat ist also $Th^4 \dot{C} + 4$ aq.

Salpetersaure Thorerde krystallisirt nicht.

Unterschwefligsaure Thorerde fällt beim Erhitzen als flockiger gelblicher Niederschlag, der unlöslich in Wasser ist, und stets etwas Schwefel beigemengt enthält.

Schwefelsaure Thorerde schiefst beim Abdampfen bei 10 bis 15° in schönen durchscheinenden zwei- und eingliedrigen Krystallen an.

Nach A. Nordenskiöld sind es Combinationen eines rhombischen Prismas p mit Abstumpfungen der stumpfen

Kanten a und der scharfen b, einer auf a gerade aufgesetzten schiefen Endfläche c und einem zweiten Paar q aus der Diagonalzone derselben. Setzt man

$$p = a : b : \infty c \qquad a = a : \infty b : \infty c$$
$$q = b : c : \infty a \qquad b = b : \infty a : \infty c$$
$$c = c : \infty c : \infty b,$$

so ist $a : b : c = 0{,}5981 : 1 : 0{,}6584$, und der Winkel o der Axen a und $c = 81° 50'$.

		Berechnet	Beobachtet
$p : p$ an	a	$= 118° 50'$	
»	b	$= 61\ 10$	
$p : a$		$= 149\ 25$	$149° 33'$
	b	$=$	$*120\ 35$
	c	$= 97\ 36$	
$q : q$ an	c	$= 113\ 54$	
»	b	$= 66\ 6$	
$q : c$		$=$	$*146\ 57$
b		$= 123\ 3$	
a		$= 97\ 24$	$96\ 51$

Zwillinge nach a sind häufig.

Das Salz schiefst langsam an, verwittert an der Luft ein wenig und löst sich, wenn es nicht gepulvert ist, in Wasser sehr träge auf. Beim Kochen seiner Auflösung entsteht ein flockig-wolliger Niederschlag aus ganz feinen Krystallen, und zwar viel leichter, wenn die Auflösung schwach sauer als wenn sie neutral ist, gleichwie leichter beim Kochen im Kolben als in offenen Gefäfsen. Beim Erkalten löst er sich vollständig wieder auf.

Das krystallisirte Salz gab folgende analytische Resultate:

	1.	2.	3.
Schwefelsäure		27,54	
Thorerde	46,18	45,68	45,32
Wasser	28,51		

Durch Trocknen bei 100° entstand ein Wasserverlust von

20,95 20,91 21,32 Proc. Wasser.

Hiernach ist das Salz $= 2\dot{\mathrm{T}}\mathrm{h}\ddot{\mathrm{S}} + 9\,\mathrm{aq}$, und hält bei

100° 2 At. Wasser zurück (berechnet 27,09 Schwefelsäure, 45,48 Thorerde und 27,43 Wasser, wovon $\frac{7}{9} = 21{,}33$ Proc.).

Durch Abdampfen der Auflösung bei etwa 25° wurden keine Krystalle erhalten; die Auflösung trocknete zu einer weifsen Salzmasse ein, welche bei 100° 6,3 Proc., durch stärkeres Erhitzen noch 7,57 Proc. verlor, Zahlen, welche bei einem zweiten Versuche = 6,48 und 7,13 Proc. waren. Der ganze Wassergehalt ist also = 13,87 — 13,61 Proc., was beweist, dafs das Salz = $\dot{Th}\ddot{S} + 2aq$ ist (berechnet: 14,38 Wasser). Das wasserfreie Salz löst sich unter Zischen in Wasser auf.

Bekanntlich hat Berzelius das krystallisirte Sulfat = $\dot{Th}\ddot{S} + 5\,aq$ gefunden.

Das beim Kochen der Auflösung sich abscheidende Salz wurde heifs ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen gaben

	1.	2.	3.
Schwefelsäure	32,68		
Thorerde	54,84	54,88	55,29
Wasser		11,58	

Dieſs stimmt am besten mit $2\dot{Th}\ddot{S} + 3\,aq$.

Aus einer verdünnteren Auflösung durch Kochen erhalten, gab es 57,09 Proc. Thorerde, entsprechend $\dot{Th}\ddot{S} + aq$, welches auch aus dem vorhergehenden durch Trocknen bei 100° entsteht.

Nach Berzelius ist der Niederschlag $\dot{Th}\ddot{S} + 2aq$, und auch Berlin erhielt daraus einen dieser Formel entsprechenden Gehalt an Basis (53,76 Proc.).

Das letzte At. Wasser des Salzes entweicht erst oberhalb des Schmelzpunktes vom Zinn.

Zur Bestimmung des Aequivalents der Thorerde stellte der Verf. zwei besondere Versuche mit dem krystallisirten Sulfat an und erhielt folgende Verhältnisse von Säure und Basis:

	1.	2.
Schwefelsäure	40	40
Thorerde	67,75	68,03

Schwefelsaures Thorerde-Kali. Es gelang dem Verfasser nicht, dieses Doppelsalz in deutlichen Krystallen zu erhalten. Es gab 33,43 Proc. Thorerde, gemäfs der von Berzelius angegebenen Formel $(\dot{K}\ddot{S} + \dot{Th}\ddot{S}) + aq$.

Als festes schwefelsaures Kali bei 60 bis 70° in einer Auflösung von schwefelsaurer Thorerde bis zur Ausfällung des Salzes eingelegt, letzteres mit kaltem Wasser gewaschen, dann in heifsem aufgelöst und an einen warmen Ort gestellt wurde, setzten sich ganz feine Krystalle ab, welche beim Glühen 16,17 Proc. Wasser und Schwefelsäure verloren, beim nachherigen Behandeln mit Wasser 23,29 Thorerde hinterliefsen und 32,69 Kali enthielten. Demnach ist diese Verbindung $= (2\dot{K}\ddot{S} + \dot{Th}\ddot{S}) + aq$.

Chromsaure Thorerde. Chromsäure löst das Hydrat der Erde leicht auf, und beim Verdunsten erhält man ein gelbes undeutlich krystallisirtes Salz. Ebenso verhält sich eine Mischung von Chlorthorium und Chromsäure. Das Salz wurde wieder aufgelöst und die Auflösung über Schwefelsäure im Vacuo abgedampft. Die Analyse gab 44,16 Thorerde und 23,07 bei 100° entweichendes Wasser, so dafs es $= \dot{Th}\ddot{Cr} + 4aq$ ist. Seine Auflösung bleibt beim Kochen klar.

Chlorthorium und zweifach chromsaures Kali geben erst auf Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, worin sich 75,09 Proc. Thorerde fanden, der mithin ein basisches Salz ist.

Molybdänsaure Thorerde. Setzt man zu der Auflösung von Chlorthorium eine solche von Molybdänsäure in Ammoniak, so entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Das Salz wird durch Natronlauge nicht vollkommen zersetzt, sondern es scheint sich dabei ein basisches Salz zu bilden.

Oxalsaure Thorerde ist ganz unlöslich in Wasser und

kaum in Oxalsäure, gleichwie selbst in verdünnten Mineralsäuren löslich. Durch Glühen des bei 100° getrockneten Salzes wurden 59,15 — 59,37 — 59,41 — 59,65 Proc. Thorerde erhalten [1]). Es ist demnach $\dot{Th}\ddot{C}$ + aq.

Ameisensaure Thorerde krystallisirt tafelartig, wenn man eine Auflösung von Thorerdehydrat in Ameisensäure im Vacuo verdunsten läfst. Das Salz verwittert an der Luft. Die Analysen des bei 100°getrockneten Salzes gaben

	1	2	3	4
Thorerde	64,78	65,08	64,73	
Kohlenstoff	11,20			11,31
Wasserstoff	1,00			0,95

Dieſs entspricht $\dot{Th} + C^2HO^3$. Die Krystalle verloren beim Trocknen 9,77 Proc., waren aber etwas verwittert, so dafs es scheint, als enthalten sie 2 At. Wasser.

Essigsaure Thorerde. Das Hydrat der Erde löst sich in nicht zu concentrirter Essigsäure vollständig auf und beim Verdunsten setzen sich feine nadelförmige Krystallgruppen ab. Auch aus Chlorthorium und Essigsäure erhält man dasselbe Salz. Es ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in verdünnter Essigsäure. Bei 100° getrocknet, gab es

	1	2	3
Thorerde	56,89	56,63	56,88
Kohlenstoff		20,25	19,94
Wasserstoff		2,53	2,48

und ist also $\dot{Th} + C^4H^3O^3$.

Weinsteinsaure Thorerde. Die neutrale Auflösung von Thorerde giebt mit Weinsteinsäure einen gallertartigen Niederschlag, der nach dem Trocknen gummiähnlich erscheint. Das Filtrat gab beim Verdunsten gleichfalls eine Fällung, die trocken ein weifses lockeres Pulver bildete, und worin (bei 100° getrocknet) 14,12 Proc. Kohlenstoff und 1 : 63 Wasserstoff enthalten sind, so dafs es ein basisches Salz aus 3 At. Thorerde, 2 At. Säure und 1 At. Wasser seyn

1) Berlin erhielt 59,41 — 59,44 Proc.

dürfte. Das gummiartige Salz hinterliefs beim Glühen 60,57 Proc. Basis und ist wohl dieselbe Verbindung, jedoch im wasserfreien Zustande.

Citronensaure Thorerde, in gleicher Art dargestellt, hat dasselbe Ansehen, giebt aber 47,12 Proc. Thorerde, so dafs es das neutrale Salz mit 6 At. Wasser zu seyn scheint. Aus dem Filtrat schieden sich nach starkem Eindampfen und langem Stehen grofse Krystalle ab, die nicht näher untersucht wurden.

Aequivalent der Thorerde.

Der Verf. stellt zunächst die Zahlen zusammen, welche sich aus Berzelius's und seinen eigenen im Vorhergehenden angeführten Analysen der schwefelsauren Thorerde angeben:

1)	67,94	Berzelius
2)	66,92	»
3)	66,33	Chydenius
4)	67,13	»
5)	67,75	»
6)	68,03	»
Mittel	67,35	

Ferner die aus der Analyse des Kalidoppelsalzes sich ergebenden:

7)	67,21	Berzelius
8)	67,95	»
9)	67,02	Chydenius
Mittel	67,39	

Sodann des Verf. Resultate aus der essigsauren Thorerde:

10)	67,31
11)	66,59
12)	67,27
13)	67,06
14)	68,40
Mittel	67,32

Aus ameisensaurer Thorerde:

15)	68,06	
	(68,52)	
16)	67,89	
	(68,85)	
17)	68,94	
Mittel	68,45	

Endlich aus oxalsaurer Thorerde:

18)	65,87	Berlin
19)	65,95	»
20)	65,75	Chydenius
21)	65,13	»
22)	66,54	»
23)	65,85	»
Mittel	65,85	

Trotz dem die Zahlen der beiden letzten Reihen unter sich sowohl wie von den übrigen abweichen, nimmt der Verfasser sie doch mit in die Berechnung des Mittels aus allen auf, welches dadurch = 67,16 wird, so dafs Th = 59,16 ist.

IV. *Vorläufige Notiz über eine, die Iodstärke-Reaction maskirende Eigenschaft gewisser unorganischer Substanzen;*

von Dr. Friedrich Goppelsröder.

(Zuerst der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Luzern mitgetheilt den 24. September 1862).

Anfangs August beobachtete ich an einigen unorganischen Substanzen die Eigenschaft die Bläuung der Stärke durch Iod zu maskiren; sey es nun, dafs die Reaction blos verlangsamt, oder unter Umständen ganz verhindert werde. Meine ersten Versuche geschahen mit schwefelsaurem Kali, -Natron und -Ammoniak, mit der schwefelsauren Magnesia und -Thonerde, so wie mit Kalialaun. Anfangs September theilte ich diese Beobachtungen Hrn. Professor Schönbein mit, und erfuhr zu meiner Ueberraschung und grofsen Freude, dafs Hr. Schönbein zu ebenderselben Zeit ähnliche Beobachtungen gemacht habe. Wenn auch Schönbein's Versuche mit freiem Iod und Stärkekleister, die meinigen aber mit Iodkalium-Stärkekleister, Schwefelsäure und Nitritlösungen angestellt wurden, so sind doch sicherlich die von uns beiden ermittelten Thatsachen einer und derselben Ursache zuzuschreiben. Meine Versuche wurden auf folgende Weise angestellt: ich nahm einerseits destillirtes Wasser, anderseits ein gleiches Volum der Lösung des maskirenden Körpers; zu beiden Portionen fügte ich gleiche Volumen Stärkekleister, Iodkaliumlösung und verdünnte Schwefelsäure; und vom Moment an, wo zu beiden Flüssigkeiten noch gleiche Volumen einer sehr verdünnten Nitritlösung (Salpetrigsaure Kali- oder Ammoniaklösung) zugegossen waren, beobachtete ich in beiden Flüssigkeiten erstens die Zeit, welche bis zum Auftreten der Iod-Reaction sowohl in der einen, als auch in der andern Flüssigkeit verging, zweitens aber die Dauer der Zeit, in welcher die Bläuung in beiden Flüssigkeiten eine gleich starke wurde.

Die bei solchen Versuchen angewandte Nitritlösung mufs eine grofse Verdünnung besitzen, da sich die maskirende Eigenschaft der schwefelsauren Salze usw. nur auf eine gewisse Menge frei werdenden Iodes beschränkt; wendet man zuviel Nitritlösung an, so ist kein Unterschied in der Farben-Intensität beider Flüssigkeiten wahrzunehmen. In einer spätern Mittheilung werde ich beweisen, dafs auch die angewandten Mengen Iodkaliums, Stärkekleisters und verdünnter Schwefelsäure eine nicht zu übersehende Rolle spielen. Folgende Beispiele entnehme ich einer gröfsern Reihe von Versuchen.

Die Lösung des maskirenden Körpers sey mit M, das destillirte Wasser mit DW bezeichnet.

I Versuche mit schwefelsaurem Ammoniak.

a. Mit einer Lösung von 0,066 Gr. chemisch reinem neutralem schwefelsaurem Ammoniak (NH^4O, SO^3) in 100 CC. Wasser = M und 100 CC. destillirtes Wasser = DW. Zu beiden Flüssigkeiten setzte ich 5 CC. gewöhnliche Stärkelösung, 5 CC. Iodkaliumlösung, 9 CC. verdünnte Schwefelsäure, und 4 CC. verdünnte salpetrigsaure Ammoniak- oder Kalilösung; darauf beobachtete ich folgendes:

Weder in M noch in DW entstand eine sofortige Färbung. Nach einigen Sekunden aber zeigte sich in DW eine violetliche Färbung, in M nichts.

Nach 1 Minute in DW eine blaue Färbung, in M 0,
» 2 » » » » dunkelblaue Färb., in M 0,
» 2 » 30 Sekunden in beiden eine gleich dunkelblaue Färbung.

(Um eine dunkle Färbung beider Flüssigkeiten relativ zu beurtheilen, verdünnte ich beide mit gleichviel einer solchen Menge destillirten Wassers, dafs die kleinsten Farben-Unterschiede wahrgenommen werden konnten.)

b. Mit einer Lösung von 0,066 Gr. NH^4O, SO^3 in 200 CC. Wasser = M und 200 CC. DW.

Nach 2 Min. 50 Sek. DW bläulicher Schein, M 0
» 5 » 35 » » bläulich M 0

Nach 7 Min. 50 Sek. DW ordentlich bläulich, M bläulicher Hochschein

» 10 » 50 » » ordentlich blau, M bläulich

» 12 » 50 » » stark blau, M blau

» 22 » 50 » » beide gleich dunkelblau.

c. Mit einer Lösung von 0,00825 Gr. NH^4O, SO^3 in 100 CC. = M und 100 CC. DW.

Nach 1 Minuten 10 Sek. DW violeter Schein, M 0

» 1 » 20 » » ordentlich blau, M 0

» 1 » 30 » » ziemlich dunkelblau, M 0

» 4 » 10 » » dunkelblau, M röthlicher Hochschein

» 8 » 30 » » undurchsichtig blau, M hellbläulich

» 20 » 30 » » undurchsichtig blau, M ordentlich dunkelblau

» 6 Stunden 43 » » noch beträchtlich dunkler als M

d. Mit einer Lösung von 0,00825 Gr. NH^4O, SO^3 in 200 CC. = M und 200 CC. DW.

Nach 8 Minuten 5 Sek. DW und M 0

» 13 » 20 » » röthlicher Hochschein, M 0

» 17 » — » » deutlich röthlich, M 0

» 19 » — » » violetlich, M 0

» 22 » 55 » » deutlich blauviolet, M röthlicher Hochschein

» 79 » — » » starkblau, M röthlich.

Ueber Nacht wurden beide gleich stark blau.

Wie das schwefelsaure Ammoniak verhält sich auch das schwefelsaure Kali und -Natron.

II. Versuche mit schwefelsaurer Magnesia.

a. Mit einer Lösung von 6,15 Gr. chem. reinem Bittersalz ($MgO, SO_3 + HO + 6\,aq$) in 100 CC. destillirten Wassers = M und 100 CC. DW.

Sogleich nichts weder in DW noch M.

Nach 7 Min. DW leiser schmutziger Hochschein, M 0

Nach 8 Min. 30 Sek. DW gelb röthlicher Schein, M 0
» 9 » — » » sehr hell röthlich, M schmutziger Schein
» 10 » — » » hell röthlich, M röthlicher Schein
» 18 » — » » roth violetlich, M röthlich hell
» 23 » — » » blauviolet, M rothviolet und heller als DW
» 33 » — » » dunkler blauviolet, M erst roth violet.

b. Mit einer Lösung von 12,30 Gr. Bittersalz in 200 CC. DW = M und 200 CC. DW.

Nach 2 Min. — Sek. DW schmutzige Färbung, M 0
» 2 » 30 » » röthlich, M 0
» 3 » 30 » » stärker röthlich, M schmutziger Schein
» 6 » — » » ziemlich stark blau violet, M violet röthlich
» 9 » — » » blau mit violettem Schein, M blau violet u. heller als DW.
» 13 » 18 » » dunkelblau, M ziemlich stark violetblau, aber heller als DW.

III. Versuche mit chemisch reiner krystallisirter schwefelsaurer Thonerde.

a. Mit einer Lösung von 12,501 Gr. chem. reiner krystallisirter schwefelsaurer Thonerde in 300 CC. = M und 300 CC. = DW.

Sogleich DW röthlicher und M schmutziger Schimmer
Nach 1 Min. — Sek. DW röthlich violetlich, M röthlich
» 3 » — » » ziemlich lebhaft violetblau, M rothviolet, viel heller als DW
» 7 » 30 » » ziemlich dunkelblau, M blauviolet, viel heller als DW
» 14 » — » » beinahe undurchsichtig blau, M dunkelblau, heller als DW
Nach mehreren Stunden DW und M gleich stark, undurchsichtig blau.

b. Mit einer Lösung von 8,334 Gr. schwefelsaurer Thonerde in 200 CC. Wasser = M und 200 CC. DW.

Sogleich DW und M schwach bläulich, DW etwas stärker als M

Nach 1 Min. — Sek. DW ziemlich stark blau, M erst bläulich

» 3 » — » » ziemlich stark blau, M viel heller als DW

» 13 » — » » beinahe undurchsichtig blau, M erst dunkelblau

» 29 » — » » DW und M undurchsichtig blau.

c. Mit einer Lösung von 0,20835 Gr. in 100 CC = M und 100 CC. DW.

Sogleich nichts

Nach 1 Min. 30 Sek. DW röthlicher Schein, M 0

» 2 » 30 » » heller violetlich, M schmutziger Schein,

» 3 » 30 » » hell violet, M röthlich und heller als DW

» 4 » 30 » » hell blauviolet, M heller, röthlich violet

» 6 » 30 » » ziemlich dunkelblau, M hell bläulich violet

» 20 » — » DW und M undurchsichtig blau, M aber etwas heller als DW (nach Verdünnung mit Wasser).

IV. Versuche mit chemisch reinem Kalialaun.

a. Mit einer Lösung von 11,862 Gr. in 100 CC. = M und 100 CC. DW.

Nach — Min. 30 Sek. DW röthlicher Hochschimmer M 0

» 1 » 30 » » röthlich violetter Schein M 0

» 2 » — » » violetlicher Schein, M röthlicher Hochschimmer

» 3 » 30 » » hell bläulichviolet, M violetlicher Schein

Nach 5 Min. 30 Sek. DW ziemlich stark blau, M hell violet

» 10 » — » » starkblau, M hellröth violet

» 11 » — » » noch stärker blau, M ziemlich stark blauviolet

» 22 » — » » noch stärker blau, M hellblau

Nach 24 Stunden DW undurchsichtig blau, M erst dunkelblau.

b. Mit einer Lösung von 47,448 Gr. in 400 CC. = M und 400 CC. DW.

Nach 2 Min. DW leiser röthlicher Hochschimmer, M 0

» 5 » » deutlich röthlich violetter Schein, M 0

» 7 » » hell rothvioletlich, M 0

» 13 » » ziemlich lebhaft violet, M 0

» 18 » » sehr lebhaft blauviolet, M nur schwacher gelblicher Schein

» 23 » » ziemlich stark blau mit violettem Schein, M wie oben

» 28 » » ziemlich dunkelblau, M. leiser röthlicher Schein

» 33 » » dunkelblau, M. röthlich

Nach 18 Stunden DW dunkelblau, M nur röthlich.

c. Mit einer Lösung von 0,5931 Gr. Alaun in 100 CC. = M und 100 CC. DW.

Sogleich nichts

Nach 2 Min. in beiden röthlicher Schein

» 6 » DW violetlich, M nur röthlich scheinend

» 11 » » hellblau, M violet und heller als DW

» 34 » » ziemlich stark blau, M bläulich violet und heller

» 49 » » ziemlich dunkelblau, M nur violetblau und heller

» 64 » » dunkelblau, M nur violetblau.

Diese Versuche zeigen deutlich die maskirende Eigenschaft des schwefelsauren Kalis usw. Auffallend ist es, dafs sich die maskirende Eigenschaft nur eine bestimmte Zeit

hindurch äufsert. Ueber die Aufhebung der Maskirung in Folge Zusatzes anderer Körper werde ich später berichten. Durch die bereits angestellten Versuche erweist sich, dafs gewisse Substanzen die Reaction des Iodes auf Stärke entweder blos verzögern, oder total verhindern. Hiervon ausgehend steht eine grofse Versuchsreihe unserer Forschung offen, denn — treu der Aufgabe eines jeden Forschers — müssen wir nach analogen Erscheinungen auf dem Gebiete der Chemie suchen, und sicherlich werden wir zu analogen Resultaten kommen.

Maskiren blos die schwefelsauren Salze die Iodreaction oder besitzen diese Eigenschaft noch andere Substanzen? Hierauf haben bereits Schönbein's gleichzeitig angestellte Versuche geantwortet. Kann allein die Iodreaction, oder können vielleicht alle chemischen Reactionen irgend welcher Art durch die Gegenwart gewisser Substanzen maskirt werden? Bleiben die maskirenden Substanzen, indem sie ihre Wirkung auf andere Körper ausüben, unzersetzt, oder findet eine chemische Zersetzung ihrer selbst statt, welche wir blos deshalb nicht wahrnehmen, weil sich kein Niederschlag bildet, oder keine Färbung zeigt? Wir pflegen zwar nur da von Zersetzungen zu sprechen, wo eine den Sinnen wahrnehmbare Veränderung der Materie vor sich geht. Vorliegende Versuche lassen uns jedoch Veränderungen der Materie ahnen, wo das Auge nicht zu sprechen vermag.

Ich kann mich nicht enthalten, darauf hinzuweisen, dafs nicht nur in der theoretischen, sondern auch in der angewandten Chemie, in den verschiedenartigsten Fabrikationen, wie in der Landwirthschaft die maskirenden Eigenschaften der Körper eine Rolle spielen möchten. Wenn uns ein Practiker die ernste Versicherung giebt, er habe in seiner langen Praxis bei Anwendung dieser oder jener Substanz einen Vortheil gefunden, wie oft bleiben wir nicht ungläubig, wie oft aber möchten nicht die vom Practiker angewandten und vom Theoretiker in ihrer Wirkung unterschätzten Substanzen gerade in die Klasse der maskirenden oder demaskirenden Substanzen gebracht, und dadurch ihr

Nutzen erklärt werden dürfen! Für die Physiologie möchten die beobachteten Erscheinungen ebenfalls von nicht unwichtigem Interesse seyn, denn oft möchte im Thier- und Pflanzen-Organismus durch die Gegenwart einer Substanz die Einwirkung einer zweiten auf eine dritte entweder ganz verhindert, oder bedeutend verlangsamt (gemäfsigt) werden, wie es umgekehrt schon genugsam erwiesen ist, dafs die Thätigkeit gewisser Substanzen durch die Gegenwart anderer gesteigert wird.

Basel den 17. November 1862.

V. *Vorläufige Notiz über ein neues Reagens auf alkalisch reagirende Flüssigkeiten und auf salpetrigsaure Salze;*

von Dr. Friedrich Gopppelsröder.

(Zuerst der schweizerischen Naturforscher-Versammlung in Luzern mitgetheilt den 24. September 1862.)

Bei einer, seit 2 Jahren begonnenen Arbeit, über Farbstoffe widmete ich u. A. meine Aufmerksamkeit den bekannten Malvenblumen (*flores malvae arboreae*). Kocht man die Blumenblätter mit destillirtem Wasser aus, so erhält man eine klare, klebrige Flüssigkeit von nicht schöner violetrother Farbe, welche durch Säuren in karmesinroth verwandelt wird. Sättigt man die Säure sorgfältig mit einem Alkali, so wird die violete Farbe wieder hergestellt, und bei Mehrzusatz von Alkali geht das Violet in ein grün über. Zieht man die Malvenblume statt mit destillirtem Wasser mit Brunn- oder Flufswasser aus, so erhält man keine violetrothe, sondern eine schmutzig graugrün gefärbte Lösung. In dem mit destillirtem Wasser erhaltenen Auszug färbt sich Papier »*Cendre de rose*,« in dem mit Säuren versetzten Rosa.

Das erstere Papier reagirt auf Säuren, das rothe Papier auf alkalisch reagirende Substanzen. Ueber die Empfindlichkeit ersteren Papieres habe ich aus Mangel an Zeit noch keine genügenden Versuche angestellt, die folgende Notiz beschränkt sich auf das rothe Papier.

Cp. bedeutet Curcuma-Papier

RLp. rothes und Blp. blaues Lakmuspapier.

RMblp. rothes Malvenblumenpapier.

BMblp. *Cendre de rose* gefärbtes Malvenblumenpapier.

I.

Reaction des rothen Papieres in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten.

Die ersten Versuche wurden mit Quell-, Brunn- und Flufswasser angestellt. In den Wasserstrahl des Brunnens meines Laboratoriums wurden gleichzeitig ein rothes Lakmuspapier-, ein gelbes Curcuma-, und ein rothes Malvenblumenpapier gehangen. Der rothe Lakmusstreif zeigte nach einer Minute einen kaum wahrnehmbaren bläulichen Schein, der Curcumastreif erst nach 5 Minuten einen bräunlichen Schimmer, der rothe Malvenblumenstreif färbte sich schon nach 16 Sekunden schwach-, und nach einer Minute sehr stark blauviolet. Ebenso verhielten sich die drei Papiere im Wasserstrahle anderer laufender Brunnen Basels, welche in einem Litre durchschnittlich 0,3 bis 0,4 Grm. feste Bestandtheile (Hauptsächlich kohlensauren Kalk) enthalten. In geschöpftem Brunnwasser färbte sich Cp. nach 6 Minuten leise bräunlich, das RL. leise bläulich das rothe Malvenblumenpapier sogleich violet, nach $2\frac{1}{2}$ Minuten stark violetblau und nach 5 Minuten grün, BMblp. verlor seinen violetlichen Ton und ging in grün über. Lag ein rother Malvenblumenstreif wenige Minuten in einem Brunnwasser, oder in sonstigen schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeiten, so wurden diese nach Entfernung des Streifes und nach Zusatz einer Säure röthlich gefärbt. Der rothe Farbstoff löst sich in sehr verdünnten alkalisch reagirenden Flüssigkeiten zu einer so hell grünlich gefärbten Lösung auf, dafs man ihre Farbe wahrzunehmen nicht

im Stande ist. Nach Zusatz einer Säure aber scheidet er sich aus seiner grün gefärbten Verbindung mit der Basis aus und erscheint mit der ihm eigenthümlichen und in höchst verdünnten Lösungen wahrnehmbaren rothen Farbe.

Nach dreitägigem Liegen in den vor Luft geschützten Wassern blieb Cp. unverändert. RLp. wurde violetblau und der rothe Malvenstreif grünlich grau. Nach drei tägigem Liegen in vor Luft geschütztem (bei Basel geschöpftem) Rheinwasser, welches in einem Litre nur 0,1788 Grm. feste Bestandtheile enthielt, färbte sich RL. violetlichblau, Cp. gar nicht und RMblp. grünlich grau.

Im Wiesenwasser, welches in einem Litre nur 0,0724 Grm. feste Bestandtheile enthielt, und nur spurenweise auf Kalk reagirte, blieb nach dreitägiger Einwirkung RLp. und C. völlig unverändert, RMblp. wurde schmutzig grau. Nach 14tägigem Liegen in den folgenden, in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrten Wassern, sahen die Streifen auf folgende Weise aus:

a. Im Brunnwasser.

Cp. hatte eine gelbe Farbe mit schmutzigem Schein,
RLp. eine violetbläuliche Farbe,
RMblp. eine schwach grau grüne.
Die Brunnwasser zeigten keinen fauligen Geruch.

b. Im Rheinwasser.

Cp. hatte eine schmutzig gelbe Farbe,
RLp. war beinahe entfärbt, mit bläfsem schmutzigen Schein,
RMblp. verhielt sich wie RL.
Das Rheinwasser roch faulig.

c. Im Wiesenwasser.

Cp. war nur noch schwach gelb,
RLp. und RMblp. beinahe entfärbt,
Das Wiesenwasser roch faulig.

d. In einem Sodwasser.

Cp. noch etwas schwach gelb,
RLp. bläulich violetlich,
RMblp. schwach graugrünlich.

Das Wasser roch nicht faulig und enthielt in 1 Litre 1,0694 Grm. feste Bestandtheile, darunter viel kohlensauren Kalk.

Diese, so wie alle bis dahin angestellten Versuche, beweisen die empfindlichere oder rascher wahrnehmbare Reaction des Malvenblumenpapieres in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten: die zuletzt erwähnten Versuche deuten hin, auf die Anwendbarkeit der gefärbten Papiere, namentlich des rothen Lakmus- und rothen Malvenblumenpapieres zum Nachweis der in Quell-, Brunn-, und Flufswassern enthaltenen organischen Substanzen. In allen Wassern, welche organische Substanzen enthalten, werden die beiden Papiere nach kürzerer oder längerer Zeit entfärbt, während in solchen Wassern, welche frei davon sind, beide Papiere, die in Folge der Gegenwart alkalischer Substanzen angenommene blaue oder grüne Färbung mehr oder weniger vollständig beibehalten. Einen lösenden Einflufs üben die alkalischen Bestandtheile der Wasser für sich allein schon aus, so dafs sich die Farben niemals vollständig erhalten.

Für den Geologen möchte die Empfindlichkeit des Malvenblumenpapieres von einigem Interesse seyn, indem er sich dadurch auf Excursionen über die Qualität einer Quelle (respective Kalkgehalt) in kürzerer Zeit als mit den andern Papieren Aufschlufs zu verschaffen vermag. In drei dicht beieinander zu Tage getretenen Quellen reagirten die Reagenzpapiere folgendermafsen:

In der Quelle No. 1 zeigte RL. nach $1\frac{1}{2}$ Minute einen schwachen violeten Hochschein, in $2\frac{1}{2}$ Minuten war es schwach violetlich; noch indifferenter war Cp.; RMblp. aber nahm schon nach 15 Sekunden einen violetlichen, nach 20 Sekunden einen blau violeten Schein an und nach Verflufs von 30 Sekunden war es ziemlich stark blau gefärbt. Ein geringer Unterschied zeigte sich in Quelle No. 2. In der Quelle No. 3 wurde aber Rothmalvenpapier nach ebenfalls 30 Sekunden weit stärker blau gefärbt, wie in den Quellen No. 1 und 2. Die violetliche Färbung, welche RLp. in der beinahe fünffachen Zeit in den 3 Quellen

zeigte, war für das Auge zu hell, als dafs es die feinen Unterschiede wahrzunehmen im Stande gewesen wäre. Rothmalvenpapier allein zeigte somit in Quelle No. 3 einen gröfseren Kalkgehalt wie in 1 und 2 an; dieses bestätigte sich auch durch die Analyse der drei Quellwasser:

Quelle No. 1 enthielt in 1000 CC.
= 0,256 Gr. feste Bestandtheile,
darin . . . . . 0,2439 Gr. kohlens. Kalk

Quelle No. 2 enthielt in 1000 CC.
= 0,2588 Gr. feste Bestandtheile, darin . . . . . 0,2491 Gr. kohlens. Kalk

Quelle No. 3 enthielt in 1000 CC.
= 0,2960 Gr. feste Bestandtheile, darin . . . . . 0,2621 Gr. kohlens. Kalk

In Natronlösung, mit einem Gehalt von $\frac{1}{500,000}$ kaustischen Natrons, zeigte Cp. und RLp. nach einer Viertelstunde kaum einen bräunlichen und bläulichen Schein, RMblp. war aber nach 5 Minuten grauvioletlich gefärbt. Die Empfindlichkeit des Papieres geht viel weiter, doch wäre es eine unnütze Aufgabe deren Gränze eher zu bestimmen, als bis das zur Lösung des Natrons angewandte destillirte Wasser frei von Spuren von salpetrigsaurem Ammoniak dargestellt werden kann.

Ein weiterer Beweis für die Empfindlichkeit des Papieres zeigt sich beim freien Aufbewahren desselben in bewohnten Räumen, wo es sich nach kurzer Zeit violetlich bis bläulich violet färbt, während RLp. und Cp. unverändert bleiben. Nur in der freien Luft, oder in wohl zugestöpselten Gläsern läfst sich das Papier aufbewahren. In der Nähe von Abtritten erleidet es rasch eine Veränderung.

II.

Verhalten des rothen Papieres gegen salpetrigsaure Salze.

In jedem destillirten Wasser färbt es sich schwach violet. Es wurde in verschiedenen Destillirblasen und zu wiederholten Malen destillirtes Wasser dargestellt und stets erhielt ich darin, wenn auch Iodkalium-Stärkekleister mit

Schwefelsäure nur eine sehr schwache Reaction auf Nitrite gaben, das heifst erst nach ½ Stunde eine schwache bläuliche Färbung verursachten, eine violetliche, nach einigen Minuten bläulich violete Färbung des Reagenspapieres.

Nicht nur in solchem destillirten Wasser, welches gegen RLp. sich indifferent verhält, färbt sich RMblp. violetlich, sondern auch in schwach saurem. Versetzt man destillirtes Wasser mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dafs darin RLp. eben violetlich wird, so färbt sich darin Rothmalvenblumenpapier schwach violetlich. Bei Mehrzusatz von Schwefelsäure wird der Farbstoff abgelöst, somit die Reaction verhindert.

Wie das destillirte Wasser verhält sich auch ein jedes Regenwasser, dessen steter Gehalt an salpetrigsaurem Ammoniak genügend dargethan worden ist. Schon nach einigen Sekunden färbt sich darin der Streif violetlich bis blauviolet. Setzt man Schwefelsäure bis zur schwach violetlichen Färbung von blauem Lakmuspapier zu, so wird der Streif dennoch violet.

Wird ferner ein Quell-, Brunn- oder Flufswasser mit soviel Säure versetzt, dafs Blp. eben violet röthlich wird, so färbt sich der Malvenblumenstreif baldigst violet bis blauviolet. Die Reaction im Regen-, im destillirten- und im schwach angesäuerten Brunnwasser schreibe ich dem in all diesen Wassern enthaltenen salpetrigsauren Ammoniak zu, welches selbst da noch, wo der Iodkaliumstärkekleister unter Mitwirkung von Schwefelsäure unverändert bleibt, auf den Malvenblumenfarbstoff reagirt.

Eine Lösung von chemisch reinem, krystallisirtem, salpetersaurem Ammoniak reagirte weder auf BLp. noch auf RLp. und Cp. Malvenblumenpapier wurde schwach violetlich gefärbt, was nur dem zur Lösung des Salzes angewandten destillirten Wasser zuzuschreiben ist. Nach Reduction der Lösung mit Zinkamalgam wurde darin RLp. blau, Bmblp. und RMblp. aber grün. Zur Saturation des durch die zu weit geschrittene Reduction frei gewordenen Ammoniaks wurde die salpetrigsaure Ammoniaklösung mit

Schwefelsäure bis zur schwach rothen Färbung des BLp. versetzt, wornach sich RMblp. sogleich violet, alsdann blau violet und zuletzt beinahe rein blau färbte; RMblp. wurde etwas blässer und nahm einen grünlich grauen Schein an. Wurde jedoch soviel Schwefelsäure zugesetzt, dafs BLp. und BMblp. stark geröthet wurden, so blieb RMblp. unverändert roth. Eine salpetersaure Ammoniaklösung, welche sich gegen Reagenspapiere ganz indifferent verhielt, reagirte nach 10tägigem Zusammenstehen mit Schnitzeln schwedischen Papieres folgendermafsen: Nach 11 Minuten langem Liegen in der Lösung färbte sich weder Cp. noch RLp., RMblp. aber wurde schon nach $\frac{1}{2}$ Minute beinahe blau? Dasselbe geschah auch nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung.

In einer Lösung von salpetersaurem Kali wird RMblp. blofs schwach violet, was ebensowohl dem destillirten Wasser wie Spuren von salpetrigsaurem Kali zugeschrieben werden kann. Wird jedoch die Lösung mit Zink reducirt, und bei allfällig zu weit geschrittener Reduction Schwefelsäure bis zur violetröthlichen Färbung des BLp. zugesetzt, so färbt sich RMblp. blauviolet. Wie die reducirte Lösung des salpetersauren Kalis verhält sich eine Lösung gewöhnlichen Salpeters; giebt dieselbe nach der bekannten Methode mit Iodkalium u. s. w. selbst nach längerer Zeit erst eine schwache röthliche Färbung und färbt sich darin weder RLp. noch Cp., so verändert sich dennoch die Farbe der RMblp. in violetblau. Wie salpetrigsaures Ammoniak und salpetrigsaures Kali verhält sich auch salpetrigsaures Natron.

III.

Verhalten des rothen Papiers gegen thierische Flüssigkeiten und gegen Pflanzensäfte.

Das rothe Papier färbt sich in den thierischen Flüssigkeiten und in den Pflanzensäften, sowohl, wenn dieselben neutral als auch schwach angesäuert sind.

Zu ungefähr 100 Malen untersuchte ich den zu verschie-

denen Zeiten von gesunden und kranken Individuen gelassenen Harn, und stets färbte sich darin das Papier stark blau violet. Ein alkalisch reagirender Harn, welcher rothes Lakmus bläulich färbt, verändert Malvenpapier zuerst in blauviolet, dann in blau und zuletzt in grün; versetzt man ihn jedoch mit verdünnter Schwefelsäure bis zur rothen Färbung von BLp, so wird RMblp. nicht mehr grün, sondern blau violet. Selbst bei starkem Ansäuren färbt sich das Papier noch blauviolet; geht jedoch die Menge der Säure über eine gewisse Gränze, so übt sie ihre lösende Eigenschaft auf den rothen Farbstoff aus.

Rührt man frische feste Excremente mit Wasser an, so erhält man in der filtrirten Lösung eine blau violete, oft blaue Färbung des Malvenpapiers. Säuert man die Flüssigkeit schwach an, so entsteht dennoch die Farbenveränderung. Wie der Harn und die festen Excremente verhielten sich alle bisher untersuchten thierischen Flüssigkeiten, so namentlich auch das Blut.

Die Galle färbt das Papier violet bis dunkelblauviolet; die Galle eines frisch geschlachteten Ochsen, welche RLp. schwach bläulich färbte, wurde bis zur schwach röthlichen Färbung von Blp. mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wornach sich Malvenpapier ziemlich dunkelblau violet färbte; selbst nach Zusatz von so viel Schwefelsäure, dafs sich BLp stark röthete, wurde das Malvenpapier stark blau violet gefärbt. Nach und nach aber entfärbte es sich bis zur schwach blauvioletlichen Färbung Diese Entfärbung beobachtete ich in vielen Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten, jedoch vermag ich ihre Ursache nicht anzugeben.

Die Milch reagirte folgendermafsen:

Einige Tage alte Milch färbte BL. stark roth. Malvenpapier blau violet.

Gute frische Milch färbte Malvenpapier sogleich blauviolet, dann blau; nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur stark rothen Färbung wurde Malvenpapier dennoch blauviolet. Die Pflanzensäfte reagirten ebenso. Werden Pflanzenblätter mit Wasser zerquetscht, so färbt

sich Malvenpapier in dem Auszug violet bis blauviolet. Ich traf noch kein einziges Blatt an, welches nicht diese Reaction gezeigt hätte.

Zerstampfte ich z. B. die Blätter von *Catalpa syringaefolia* mit Wasser, so wurde Malvenpapier hierin erst violet, dann ziemlich dunkelblau violet, während sich die übrigen Reagenspapiere nicht veränderten. Andere Blätter ertheilten dem Wasser eine schwach saure Reaction, trotzdem färbte sich Malvenpapier violet bis blauviolet. Wie die Blätter verhielten sich die andern Pflanzentheile, so die Blumenblätter, die Blüthen, die Stengel und Früchte, wenn auch oft in geringerm Maafse. Steckt man in den in eine Runkelrübe gemachten frischen Schnitt die Reagenspapiere, so färbt sich, wenn man beide Theile der Runkelrübe gegeneinanderpreſst, weder RL. noch Cp., BL. färbt sich roth und Malvenpapier wird dunkelblau violet. Zieht man frische Runkelrübenscheiben mit Wasser aus, so werden in der filtrirten Flüssigkeit RL. und C. nicht verändert, BLp. geröthet und Malvenpapier erst violet, alsdann dunkelblau violet bis violetblau, um nach und nach heller zu werden. Im wässerigten Decoct der Runkelrübenblätter, färbten sich RL. und C. nicht, BL. wurde hellroth, Malvenpapier erst blauviolet und nach und nach jedoch schmutzig grau. Die Stengel der Rübe ertheilten dem damit gekochten Wasser die Eigenschaft RMblp. sogleich violet und baldigst blauviolet zu färben, während C. und RL. sich nicht veränderten. Preſst man einen Malvenstreifen zwischen zwei durch frischen Schnitt erhaltene Theile einer Birne, so wird er überall, wo der Saft damit in Berührung kommt, stark blau violet, BMblp. wird röthlicher und BL. stark roth. Im Wasser, womit die Birnenscheiben zerquetscht wurden, färbt sich Malvenpapier blau violet und Blp. stark roth. Wie die Birnen verhielten sich Aepfel, Pflaumen, Pfirsiche usw.

Die Zwiebeln zeigen eine starke Reaction, indem sie trotz ihres groſsen Gehaltes an Säure eine stark blau violete Färbung bewirken. Das Wasser, womit die Zwiebeln

ausgezogen werden, färbt BL. stark roth, und Malvenpapier stark violet; nach einer Stunde aber ist die Farbe bedeutend gebleicht.

Ueber die Ursache der Färbung des Malvenpapieres in Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten eine Ansicht auszusprechen, wäre noch zu sehr verfrüht, obschon wohl eine Möglichkeit vorhanden wäre, dafs auch hier die Nitrite mitwirken. Wie bekannt erhält man in vielen Pflanzensäften mit Iodkalium, Stärkekleister und Schwefelsäure eine Reaction auf Nitrite, in vielen andern hindert aber die Gegenwart gewisser Körper die Erscheinung der Iodreaction. Eine Fortsetzung der begonnenen Arbeit wird wohl ermitteln, welcher Substanz oder welchen Substanzen die Färbung des Malvenpapieres in den Pflanzensäften und thierischen Flüssigkeiten zuzuschreiben ist.

Möchte diese vorläufige Notiz darauf aufmerksam machen, wie viel wir noch im Kapitel der Farbstoffe zu suchen haben. Die Möglichkeit ist vorhanden und die Aufgabe eine wichtige, nicht nur solche Reagenspapiere für die analytische Chemie zu gewinnen, welche sich durch Säuren oder Basen verändern, sondern auch solche, welche die Gegenwart anderer Substanzen selbst in complicirten Gemischen, wie die Pflanzensäfte und thierischen Flüssigkeiten es sind, zu constatiren im Stande sind.

Basel den 17. November 1862.

VI. *Zur Theorie der Circularpolarisation; von Victor von Lang.*

1. Cauchy [1]) hat gezeigt, dafs die Differentialgleichungen, welche die Bewegung des Lichtes in isotropen Medien repräsentiren, durch Hinzufügung eines Gliedes von der Form $b^2\left(\frac{\partial y}{\partial x}-\frac{\partial x}{\partial y}\right)$ in die entsprechenden Gleichungen für isotrope circularpolarisirende Medien (wie Terpentinöl, chlorsaures Natron) übergehen. Um dieses nachzuweisen setzt Cauchy voraus, dafs die Integrale ξ, η, ζ jener Gleichungen von der Form $Ae^{(ux+vy+wz-st+\lambda)\sqrt{-1}}$ seyen. Diese Integrale, welche Cauchy *déplacements symboliques* nennt, bestehen also aus einem reellen und einem imaginären Theil; und nur wenn man schliefslich den ersteren allein in Betracht zieht, so findet man, dafs die Integrale die Lichterscheinungen circularpolarisirender Medien repräsentiren. Diesem Vorgange kann man jedoch kaum eine physikalische Bedeutung unterlegen und derselbe erscheint vielmehr als ein blofses mathematisches Kunststück. Ich werde jedoch in den nachfolgenden Zeilen zeigen, dafs man auch auf eine viel einfachere und wie mir scheint ganz naturgemäfse Weise zum Ziele gelangt, indem man nur voraussetzt, dafs die Lichtbewegung in elliptisch polarisirten ebenen Wellen geschieht, was ja eben die allgemeinste Form für eine Lichtwelle ist.

Ich werde hierauf ferner zeigen, dafs sich dieselbe Methode auch auf circularpolarisirende einaxige Medien (wie Quarz und Zinnober) ausdehnen läfst.

2. Eine elliptisch polarisirte Bewegung in ebenen Wellen ist gegeben durch die Gleichungen

1) *Compt. rend. t. XV, p.* 1082.

$$(1)\quad \begin{cases} \xi = ha\sin\frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt) \\ \qquad\qquad + pa'\cos\frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt) \\ \eta = ka\sin\frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt) \\ \qquad\qquad + qa'\cos\frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt) \\ \zeta = la\sin\frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt) \\ \qquad\qquad + qa'\cos\frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt). \end{cases}$$

In diesen Gleichungen sind x, y, z die Coordinaten und ξ, η, ζ die Ausschläge eines Aethertheilchens; a, a' sind die Gröfsen der beiden Hauptaxen (A, A') der vom Lichte beschriebenen Ellipse; q ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge und t die Zeit. Die beiden Ellipsenaxen A und A' und die Wellennormale N stehen senkrecht aufeinander und die Richtungscosinuse zwischen diesem rechtwinkligen Axensysteme und dem der Coordinaten (X, Y, Z) ergeben sich aus der nachfolgenden Uebersicht

	X	Y	Z
A	h	k	l
A'	p	q	r
N	u	v	w

Die Richtigkeit der eben gegebenen Bedeutung der Buchstaben in den Gleichungen (1) erhellt, wenn man diese Gleichungen auf die Richtungen A, A' und N als Coordinaten-Axen bezieht. Die Gleichungen bekommen alsdann die Form

$$\xi' = a\sin\frac{2\pi}{\lambda}(z'-qt)$$
$$\eta' = a'\cos\frac{2\pi}{\lambda}(z'-qt)$$
$$\zeta' = 0.$$

Aus diesen Gleichungen lernen wir ferner, dafs wenn wir $-a'$ für a' setzen, die Ellipse von dem Lichtstrahle in ent-

gegengesetztem Sinne beschrieben wird. Ist $a = a'$, so repräsentiren die Gleichungen (1) eine circularpolarisirte Lichtwelle, für a oder $a' = 0$ aber eine geradlinig polarisirte.

Die Gleichungen (1) können leicht auf folgende Form gebracht werden

$$(2)\quad \begin{cases} \xi = \frac{ka}{\sin\varphi}\cos(\varpi+\varphi) & \text{wobei } \operatorname{tang}\varphi = \frac{ka}{pa'} \\ \eta = \frac{ka}{\sin\psi}\cos(\varpi+\psi) & \text{» } \operatorname{tang}\psi = \frac{ka}{qa'} \\ \zeta = \frac{la}{\sin\chi}\cos(\varpi+\chi) & \text{» } \operatorname{tang}\chi = \frac{la}{ra'} \\ \text{und } \varpi = \frac{2\pi}{\lambda}(ux+vy+wz-qt) \end{cases}$$

ist. Es ist überflüssig zu bemerken, dafs zwischen den Richtungscosinusen eine gewisse Anzahl von Gleichungen von den folgenden Formen besteht

$$(3)\quad \begin{cases} h^2+k^2+l^2 = 1 \\ hp+kq+lz = 0 \\ h = qw-zv \end{cases}$$

3. Die Differentialgleichungen für die Bewegung des Lichtes in circularpolarisirenden isotropen Medien sind mit Vernachlässigung der Dispersion in der einfachsten Form

$$(4)\quad \begin{cases} \frac{\partial^2\xi}{\partial t^2} - a^2\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\xi}{\partial z^2}\right) = b^2\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}-\frac{\partial\xi}{\partial y}\right) \\ \frac{\partial^2\eta}{\partial t^2} - a^2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\eta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\eta}{\partial z^2}\right) = b^2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}-\frac{\partial\zeta}{\partial z}\right) \\ \frac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} - a^2\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial z^2}\right) = b^2\left(\frac{\partial\xi}{\partial y}-\frac{\partial\eta}{\partial x}\right) \end{cases}$$

wobei

$$(5)\quad \frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial\eta}{\partial x}+\frac{\partial\zeta}{\partial z} = 0$$

seyn mufs.

Setzt man $b^2 = 0$, so gehen die Gleichungen (4) in die entsprechenden Gleichungen für gewöhnliche isotrope Medien über.

Um nun die Gesetze der Lichtbewegung weiter zu erforschen, so nehmen wir vorerst an, dieselbe geschehe in ebenen, elliptisch polarisirten Wellen, d. h. die Ausschläge

ξ, η, ζ, seyen von der Form der Gleichungen (1) oder (2). Diese Werthe erfüllen offenbar die Bedingung (5), da dieselbe nach der Substitution übergeht in

$$uh + vk + wl = 0,$$

diese Gleichung aber zufolge der Gleichungen (3) wirklich eine Folge der Gleichungen (1) ist. Die Gleichung (5) drückt aus, dafs die Bewegung der einzelnen Aethertheilchen senkrecht zur Wellennormale ist. Die Gleichungen (4) werden durch die Substitution

$$(6)\quad \begin{cases} (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{q}^2)\,\frac{h}{\sin\varphi}\cos(\varpi + \varphi) \\ \quad = -\mathfrak{b}^2\,\frac{\lambda}{2\pi}\left[\frac{wk}{\sin\psi}\sin(\varpi + \psi) - \frac{lv}{\sin\chi}\sin(\varpi + \chi)\right] \\ (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{q}^2)\,\frac{k}{\sin\psi}\cos(\varpi + \psi) \\ \quad = -\mathfrak{b}^2\,\frac{\lambda}{2\pi}\left[\frac{ul}{\sin\chi}\sin(\varpi + \chi) - \frac{hw}{\sin\varphi}\sin(\varpi + \varphi)\right] \\ (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{q}^2)\,\frac{l}{\sin\chi}\cos(\varpi + \chi) \\ \quad = -\mathfrak{b}^2\,\frac{\lambda}{2\pi}\left[\frac{vh}{\sin\varphi}\sin(\varpi + \varphi) - \frac{ku}{\sin\psi}\sin(\varpi + \psi)\right]. \end{cases}$$

Diese Gleichungen müssen richtig bleiben für jede Zeit (t) und jeden Punkt im Raume (xyz); sie müssen also auch richtig bleiben für jeden Werth von ϖ. Diefs ist aber nur möglich, wenn die Coëfficienten von $\cos\varpi$ und $\sin\varpi$ jeder einzeln gleich der Null sind. Jede der Gleichungen (6) zerfällt daher in zwei Gleichungen, welche mit Rücksicht auf die Gleichungen (2) und (3) sich auf die folgenden zwei reduciren:

$$(7)\quad \begin{cases} (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{q}^2)\,\frac{a'}{a} = \mathfrak{b}^2\,\frac{\lambda}{2\pi} \\ (\mathfrak{a}^2 - \mathfrak{q}^2) = \mathfrak{b}^2\,\frac{\lambda}{2\pi}\,\frac{a'}{a} \end{cases}$$

Dividirt man diese Gleichungen durch einander, so erhält man

$$\frac{a'}{a} = \frac{a}{a'} \text{ oder } \left(\frac{a}{a'}\right)^2 = 1$$

und daher

$$(8) \qquad a = \pm a'$$

Für q^2 erhält man aber aus jeder der Gleichungen (7) die folgende beiden Werthe

$$(9) \begin{cases} q_1^{\,2} = \mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 \frac{\lambda_1}{2\pi} \\ q_2^{\,2} = \mathfrak{a}^2 - \mathfrak{b}^2 \frac{\lambda_2}{2\pi} \end{cases}$$

Hieraus sehen wir, dafs in einem Medium, wie es durch die Gleichungen (5) repräsentirt wird, sich nach einer und derselben Richtung zwei Wellen mit ungleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Beide Wellen sind zufolge der Gleichungen (8) circular aber im entgegengesetzten Sinne polarisirt.

Ist L die Wellenlänge, V die Geschwindigkeit des Lichtes in Luft, so hat man $\lambda = L\frac{V}{q}$ und deshalb

$$(10) \qquad q^2 = \mathfrak{a}^2 \pm \mathfrak{b}^2 \frac{L}{2\pi} \cdot \frac{V}{q}$$

Aus welcher Gleichung man durch Auflösung einer quadratischen Gleichung die beiden Werthe von q^2 finden kann.

Begnügt man sich aber mit grofser Annäherung, so kann man im zweiten Gliede der Gleichung (10) $q = \mathfrak{a}$ setzen und erhält dann

$$(11) \qquad q^2 = \mathfrak{a}^2 \pm \frac{\mathfrak{b}^2}{2\pi} \frac{V}{\mathfrak{a}} \cdot L.$$

4. Gehen wir nun zur Betrachtung einaxiger circularpolarisirender Medien über, so finden wir für die Differentialgleichungen unter der Voraussetzung, dafs die Lichtschwingungen senkrecht zur Polarisationsebene geschehen

$$(12)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\eta}{\partial t^2} - a^2\left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\xi}{\partial \eta^2} + \dfrac{\partial^2\xi}{\partial z^2}\right) + (c^2 - a^2)\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial x\,\partial z} \\ \qquad\qquad = w^2 b^2\left(\dfrac{\partial\eta}{\partial z} - \dfrac{\partial\zeta}{\partial y}\right) \\ \dfrac{\partial^2\eta}{\partial t^2} - a^2\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\eta}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2\eta}{\partial z^2}\right) + (c^2 - a^2)\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial y\,\partial z} \\ \qquad\qquad = w^2 b^2\left(\dfrac{\partial\zeta}{\partial x} - \dfrac{\partial\xi}{\partial z}\right) \\ \dfrac{\partial^2\zeta}{\partial t^2} - c^2\left(\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2\zeta}{\partial z^2}\right) + (c^2 - a^2)\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial z^2} \\ \qquad\qquad = w^2 b^2\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial y} - \dfrac{\partial\eta}{\partial x}\right) \\ \dfrac{\partial\xi}{\partial x} + \dfrac{\partial\eta}{\partial y} + \dfrac{\partial\zeta}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Die Coordinaten-Axe z fällt hierbei mit derjenigen Richtung zusammen, die man optische Axe nennt. Substituiren wir nun wieder für ξ, η, ζ die Form der Gleichungen (2) und bemerken, dafs die Coëfficienten von $\sin\varpi$ und $\cos\varpi$ einzeln wie früher der Null gleich seyn müssen, so erhalten wir aus der vorstehenden Gleichung folgende sechs neue

$$(13)\quad \begin{cases} (a^2 - q^2)h\cot\varphi + (a^2 - c^2)luw\cot\chi \\ \qquad\qquad = -w^2 b^2\dfrac{\lambda}{2\pi}(wk - lv) \\ (a^2 - q^2)k\cot\psi + (a^2 - c^2)luv\cot\chi \\ \qquad\qquad = -w^2 b^2\dfrac{\lambda}{2\pi}(ul - hw) \\ (c^2 - q^2)l\cot\chi + (a^2 - c^2)lw^2\cot\chi \\ \qquad\qquad = -w^2 b^2\dfrac{\lambda}{2\pi}(vh - ku) \\ (a^2 - q^2)h + (a^2 - c^2)luw \\ \qquad\qquad = w^2 b^2\dfrac{\lambda}{2\pi}(wh\cot\varphi - lv\cot\chi) \\ (a^2 - q^2)k + (a^2 - c^2)lvw \\ \qquad\qquad = w^2 b^2\dfrac{\lambda}{2\pi}(ul\cot\chi - hw\cot\varphi) \\ (c^2 - q^2)l + (a^2 - c^2)lw^2 \\ \qquad\qquad = w^2 b^2\dfrac{\lambda}{2\pi}(vh\cot\varphi - ku\cot\varphi). \end{cases}$$

Zufolge der Gleichungen (2) und (3) werden nun diese Gleichungen

$$(14)\quad \begin{cases} (a^2-q^2)\,h+(a^2-c^2)\,luw = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a'}{a}\,h \\ (a^2-q^2)\,k+(a^2-c^2)\,lvw = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a'}{a}\,k \\ (c^2-q^2)\,l+(a^2-c^2)\,lw^2 = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a'}{a}\,l \\ (a^2-q^2)\,p+(a^2-c^2)\,ruw = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a}{a'}\,p \\ (a^2-q^2)\,q+(a^2-c^2)\,rvw = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a}{a'}\,q \\ (c^2-q^2)\,r+(a^2-c^2)\,rw^2 = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a}{a'}\,r \end{cases}$$

Multiplicirt man die erste Gleichung mit q, die zweite mit p und subtrahirt, so findet man

$$-(a^2-c^2)\,rw\,(uq-vp) = (a^2-c^2)\,rwl = 0.$$

Es mufs daher im Allgemeinen entweder r oder l gleich Null seyn, weshalb man auch in den Gleichungen (14) nicht ohne weiteres durch r und l dividiren kann. Es sey um eine bestimmte Annahme zu machen

$$(15)\qquad r = 0.$$

Alsdann sind die Richtungen der Ellipsen-Axen (A, A') durch u, v, w, bestimmbar, denn man findet aus den Gleichungen (3)

$$(16)\quad \begin{cases} l = \sqrt{1-w^2} & k = \frac{-vw}{\sqrt{1-w^2}} \qquad h = \frac{uw}{\sqrt{1-w^2}} \\ r = 0 & q = \frac{u}{\sqrt{1-w^2}} \qquad p = \frac{v}{\sqrt{1-w^2}} \end{cases}$$

Die Gleichung (15) besagt, dafs eine Ellipsen-Axe immer in die Ebene fällt, die durch Wellennormale und optische Axe geht; die andere Ellipsen-Axe mufs alsdann natürlich senkrecht zu dieser Ebene seyn. Zufolge der Gleichung (15) werden ferner die vierte und fünfte der Gleichungen (14)

$$(17)\qquad a^2-q^2 = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a}{a'}.$$

Die letzte Gleichung (15) verschwindet, die dritte aber giebt

$$(18)\quad c^2 - q^2 + (a^2 - c^2)w^2 = w^2 b^2 \frac{\lambda}{2\pi}\frac{a'}{a}$$
$$= (a^2 - q^2) + (a^2 - c^2)(w^2 - 1),$$

welche Gleichung man auch aus den zwei ersten Gleichungen (15) ableiten kann.

Multiplicirt man die Gleichungen (17) und (18) und dividirt dieselben durch einander so erhält man

$$(19)\quad (a^2 - q^2) + (a^2 - c^2)(a^2 - q^2)(w^2 - 1) = w^4 b^4 \frac{\lambda^2}{4\pi^2}$$

$$(20)\quad \left(\frac{a'}{a}\right)^2 = 1 - \frac{a^2 - c^2}{a^2 - q^2}(w^2 - 1).$$

Setzt man in der Gleichung (19) für λ seinen Werth $L\frac{q}{V}$ so kann man q hieraus für ein gegebenes w bestimmen. Man sieht, dafs man zwei Werthe für q^2 erhält; eine der Gleichungen (17), (18) oder (20) giebt die zugehörigen Werthe von $\frac{a'}{a}$. Es pflanzen sich also nach einer und derselben Richtung zwei elliptisch polarisirte Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fort. Die Hauptaxe jeder der beschriebenen Ellipsen sind parallel und senkrecht zu einer Ebene die durch die optische Axe und Wellennormale geht. Aus dem Nachfolgenden erhellt auch, dafs in beiden die Ellipsen der beiden Wellen confocal sind, dafs die entsprechenden Hauptaxen auf einander senkrecht stehen, und dafs die Bewegung in den beiden Ellipsen im entgegengesetzten Sinne erfolgt. Aus Gleichung (29) folgt auch, dafs die Geschwindigkeit und folglich auch dafs Verhältnifs $\frac{a'}{a}$ unabhängig ist von dem Azimute der Wellennormale um die optische Axe herum.

5. Betrachten wir den speciellen Fall, wo die Wellennormale mit der optischen Axe zusammenfällt. Für diesen Fall hat man $w = 1$ und die Gleichung (19) giebt

$$(21)\quad q^2 = a^2 \pm b^2 \frac{\lambda}{2\pi}$$

die Gleichung (17) aber die zugehörigen Werthe

$$(22)\quad a = \pm a'$$

d. h. wir haben in diesem Falle zwei im entgegengesetzten Sinne circularpolarisirte Wellen.

Der zweite specielle Fall, den wir untersuchen wollen, ist der, wo die Wellennormale senkrecht zur optischen Axe, also $w = 0$ ist.

Man hat alsdann

$$(23) \quad \begin{cases} h = k = 0 & l = 1 \\ p = v, & q = u, \quad r = 0 \end{cases}$$

d. h. die Ellipsen-Axe (A), auf welcher sich a bezieht, fällt mit der optischen Axe zusammen, während die andere (A'), folgerecht senkrecht zur optischen Axe und Wellennormale seyn muſs.

Aus Gleichung (19) erhalten wir für q^2 die beiden Werthe

$$(24) \quad \begin{cases} q^2 = c^2 \\ q^2 = a^2 \end{cases}$$

Setzen wir den ersten Werth in Gleichung (20), so finden wir $\frac{a'}{a} = 0$ also

$$(25) \quad a' = 0$$

Die Wellenbewegung reducirt sich daher auf eine linearpolarisirte, deren Schwingungen parallel der Ellipsen-Axe (A), also parallel der optischen Axe mit der Amplitude a vorsichgehen. Desgleichen findet man für den zweiten Werth von q^2 aus Gleichung

$$\frac{a'}{a} = \infty \text{ also}$$

$$(26) \quad a = 0.$$

Auch diese Welle ist daher linear und zwar senkrecht zur ersteren polarisirt. Man ersieht hieraus, dafs in dem eben betrachteten speciellen Falle die Lichtbewegung genau so wie in einem gewöhnlichen einaxigen Medium vorsichgeht. Und in der That können wir aus den entwickelten Gesetzen leicht die für gewöhnliche einaxige Krystalle geltenden Gesetze ableiten, indem wir die Constante b gleich Null setzen. In Gleichung (19) ist das Glied in dem diese Constante, die an und für sich schon klein ist, vorkommt,

noch mit w^4 multiplicirt; der Werth dieses Gliedes nimmt daher sehr rasch mit w ab, die specifischen Erscheinungen der Circularpolarisation können sich daher bei einaxigen Körpern nur in der Nähe der optischen Axe, wo w nahezu Eins ist, zeigen.

Für die Praxis ist es daher vollkommen genug, wenn man in der Gleichung (19) λ als eine Constante betrachtet und dafür $L\frac{\alpha}{V}$ setzt. Man erhält alsdann aus der erwähnten Gleichung für die beiden Werthe von $\mathfrak{q}^2$

$$(27)\quad \mathfrak{q}^2 = \mathfrak{a}^2 - \frac{\mathfrak{a}^2-\mathfrak{c}^2}{2}(1-w^2) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(\mathfrak{a}^2-\mathfrak{c})(1-w^2)+w^2\mathfrak{b}^4\frac{\lambda^2}{\pi^2}}$$

und für die zugehörigen Werthe von $\frac{a}{a'}$ aus Gleichung (17)

$$(28)\quad \frac{a}{a'} = \frac{\pi}{\lambda}\cdot\frac{(\mathfrak{a}^2-\mathfrak{c}^2)(1-w^2)}{\mathfrak{b}^2w^2} \pm \sqrt{\frac{(\mathfrak{a}^2-\mathfrak{c}^2)(1-w^2)}{\mathfrak{b}^4w^4}\cdot\frac{\pi^2}{\lambda^2}+1}.$$

Aus letzterer Gleichung ersieht man, dafs für die beiden Werthe von a und a' bei der eingeführten Näherung die Gleichung

$$(29)\quad \frac{a_1}{a'_1}\times\frac{a_2}{a'_2} = 1 \text{ oder } \frac{a_1}{a'_1} = -\frac{a'_2}{a_2}$$

besteht; d. h. die beiden Ellipsen sind confocal, die Bewegung geschieht aber im entgegengesetzten Sinne.

6. Wir wollen noch mit Hülfe der gewonnenen Formeln den Fall näher untersuchen, wo Licht auf eine von zwei parallelen Flächen begrenzte Platte eines circularpolarisirenden einaxigen Körpers fällt. Dasselbe wird in zwei elliptisch polarisirte Strahlen gebrochen, deren Wegdifferenz (ϑ) nach ihrem Austritte auf der andern Seite der Platte wir hier noch bestimmen wollen. Und zwar wollen wir nur solche Strahlen betrachten die beim Durchgange durch den Krystall keine allzu grofsen Winkel mit der optischen Axe bilden. Die Dicke der Platte sey e und ϱ der Winkel der Wellennormale mit der optischen Axe; in den vorhergehenden Formeln ist daher $\cos\varrho = u$. Dieser Winkel unterscheidet sich für beide Strahlen nur um Gröfsen zweiter Ordnung.

Für gewöhnliche einaxige Körper hat man für den Wegunterschied bei kleinen Werthen von ϱ die Formel

$$\frac{1}{L}\,\frac{eV}{2a^2}\,(c^2 - a^2\sin\varrho^2).$$

Hierin ist $c^2 - a^2\sin\varrho^2$ die Differenz der Quadraten der Geschwindigkeiten der beiden Wellen die sich in der durch ϱ gegebenen Richtung fortpflanzen. Da der Wegunterschied nur von dieser Gröfse abhängt, so kann man obigen Ausdruck für den Wegunterschied auch in dem Falle von circularpolarisirenden Medien beibehalten, wenn man nur die Differenz der Geschwindigkeiten richtig bestimmt [1]).

Für diese Differenz findet man aber aus Gleichung (27)

$$(30)\quad q_1^2 - q_2^2 = \sqrt{(a^2 - c^2)\sin\varrho^4 + \cos\varrho^4 b^4\,\frac{\lambda^2}{\pi^2}}$$

und es ist daher

$$\vartheta = \frac{1}{L}\cdot\frac{eV}{2a^3}\sqrt{(a^2 - c^2)\sin\varrho^4 + b^4\,\frac{\lambda^2}{\pi^2}\cos\varrho^4}$$

oder wenn man zugleich für λ der Näherungswerth $L\,\frac{a}{V}$ setzt und quadrirt

$$(31)\quad \vartheta^2 = \frac{1}{L}\cdot\frac{e^2V^2}{4a^6}\,(a^2 - c^2)\sin\varrho^4 + \frac{e^2}{a^2}\,\frac{b^4}{4\pi^2}\cos\varrho^4.$$

Bezeichnet man den Werth von ϑ für $\varrho = 0$ mit ϑ_0 so hat man

$$(32)\quad \vartheta_0^2 = e^2\,\frac{b^4}{a^4}\cdot\frac{1}{4\pi^2}$$

und folglich auch wenn man für die Hauptbrechungsquotienten $\frac{V}{a}$ und $\frac{V}{c}$ und noch die Bezeichnung α und γ einführt

$$(33)\quad \vartheta^2 = \left[\frac{e}{L}\cdot\frac{\alpha}{2\gamma^2}\,(\gamma^2 - \alpha^2)\sin\varrho^2\right]^2 + \vartheta_0^2\cos\varrho^4.$$

In dieser Gleichung kann man sich noch die weitere Näherung erlauben und

$$\frac{\alpha+\gamma}{2\gamma} = 1$$

setzen; alsdann hat man

1) Airy, *Mathematical tracts. Cambridge* 1831 *p.* 390.

$$(34)\quad \vartheta^4 = \left[\frac{e}{L}\cdot\frac{\alpha}{\gamma}(\gamma-\alpha)\right]^2 \sin\varrho^4 + \vartheta_0^2\cos\varrho^4.$$

Für $\frac{a}{a'}$ aber findet man aus Gleichung (28)

$$(35)\quad \frac{a}{a'} = \mp\sqrt{H^2+1}$$

wobei zufolge Gleichung (32)

$$(36)\quad \left\{\begin{aligned} H &= \frac{\pi}{L}\cdot\frac{V}{a}\cdot\frac{(a^2-c^2)(1-w^2)}{b^2w^2} = \frac{eV}{L}\cdot\frac{a^2-c^2}{2a^2\vartheta_0}\cdot\frac{1-w^2}{w^2} \\ &= \frac{e}{L\vartheta_0}\cdot\frac{\alpha}{\gamma^2}\cdot\frac{\gamma^2-\alpha^2}{2}\operatorname{tang}\varrho^2 \end{aligned}\right.$$

und setzt man hierin wieder $\frac{\alpha+\gamma}{2\gamma} = 1$ so hat man

$$(37)\quad H = \frac{e}{L\vartheta_0}\cdot\frac{\alpha}{\gamma}(\gamma-\alpha)\cdot\operatorname{tang}\varrho^2.$$

Die Gleichungen (34), (35) und (37) sind schon von Cauchy gegeben worden und zwar bei Gelegenheit der Experimentaluntersuchung Jamin's über die elliptische Doppelbrechung des Quarzes.

Es ergab sich eine vollkommene Uebereinstimmung dieser Formeln mit den ausgeführten Beobachtungen. Cauchy hat eine Ableitung dieser Formeln nicht bekannt gemacht, man konnte daher auch nicht entnehmen, welche Vernachlässigungen Derselbe bei seinen Rechnungen eingeführt hatte.

Anhang.

Man findet in den Lehrbüchern der Physik noch immer die Angabe, dafs der Winkel (D), um welchen die Polarisationsebene eines Lichtstrahles, der durch Quarz parallel der optischen Axe hindurchgeht, für verschiedene Farben gedreht wird, durch die Gleichung $D = \frac{c}{L^2}$ dargestellt werden könne, wo c eine Constante und L die Wellenlänge bedeutet. Cauchy hat schon in der Eingangs citirten Abhandlung aus den unvollkommenen Beobachtungen Biot's für verschiedene Farben auf die Unrichtigkeit der obigen Gleichung aufmerksam gemacht und gezeigt, dafs die Dre-

hungswinkel vielmehr von der Form $a + \frac{b}{L^2}$ seyen. Noch besser zeigt sich die Uebereinstimmung dieser Formel mit den Broch'schen Messungen für die den Fraunhoferschen Linien entsprechenden Drehungswinkel. Es ist für eine Quarzplatte von 1^{mm} Dicke

	D beob.	D berech.	L nach Frauenhofer.
B	15°,30	14°,72	0^{mm},0007878
C	17 ,24	16 ,49	6564
D	21 ,67	21 ,32	5888
E	27 ,46	27 ,58	5260
F	32 ,59	33 ,14	4843
G	42 ,20	43 ,14	4291

Die berechneten Werthe von D erhält man aus der Formel

$$D = -3{,}40 + \frac{8{,}5706}{10^6} \cdot \frac{1}{L^2}$$

deren Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hülfe der obigen Wellenlängen berechnet wurden.

Für D hat man bekanntlich die Gleichung

$$(38)\quad D = \frac{\pi}{L}\,\vartheta^0$$

und daher zufolge Gleichung (32) mit grofser Näherung

$$(39)\quad D = \frac{e}{2L} \cdot \frac{\mathfrak{b}^2}{\mathfrak{a}^2}.$$

Hätten wir es blofs mit gewöhnlichen einaxigen Körpern zu thun, so könnten wir leicht die abgeleiteten Gleichungen, welche nur für monochromatisches Licht gelten, in solche verwandeln, welche für beliebige Lichtarten gelten, wir haben zu diesem Zwecke der Erfahrung gemäfs nur die Constante $\mathfrak{a}^2$ und $\mathfrak{c}^2$ variabel und zwar von der Form $m + \frac{n}{L^2} + \ldots$ anzunehmen. Lassen wir diese Umänderung der Constante $\mathfrak{a}^2$ und $\mathfrak{c}^2$ auch in dem Falle der elliptischen Polarisation gelten, so sehen wir aus Gleichung (39), dafs wir für die Constante $\mathfrak{b}^2$ die Form $rL + \frac{s}{L} + \ldots$ annehmen müssen, damit die Drehungswinkel dem angegebenen Dispersionsgesetze genügen.

London, Februar 1863.

VII. *Untersuchung über die Modificationen, welche das Licht in Glas und mehren andern Körpern unter dem Einfluſs der Wärme erleidet; von Hrn. H. Fizeau.*

(*Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. LXVI, p. 429.*)

Wie bekannt, wird das Licht, wenn es in einen durchsichtigen Körper eindringt, im Allgemeinen aus seiner ursprünglichen Lage abgelenkt, und so entsteht die Brechung. Betrachtet in Körpern von einfacher und homogener Structur, erfolgt dieſs Phänomen nach Regeln von bewundernswürdiger Einfachheit, die bei jedem Körper nur von einer besonderen numerischen Gröſse, dem Brechungs-Index, abhängen.

Die Theorie hat gezeigt, daſs das Brechungs-Index direct abhängt von der Geschwindigkeit, mit welcher das Licht sich in dem brechenden Körper fortpflanzt, so daſs man, wenn man die Ablenkung des Lichtes mittelst eines Glasprismas gemessen hat, daraus mit Sicherheit schlieſsen kann, welche Modification das Licht in seiner Geschwindigkeit erleidet, während es den von der Materie des Glases eingenommenen Raum durchdringt.

Die Geschwindigkeits-Aenderung, welche für alle bekannten Körper in einer mehr oder weniger beträchtlichen Verzögerung besteht, führt zu wichtigen Betrachtungen über die Coëxistenz der wägbaren Materie und des davon sehr verschiedenen Licht-Aethers im Innern der Körper, sowie über den eigenthümlichen Zustand von Dichtigkeit und Elasticität, welchen man darin diesem Aether zuschreiben muſs.

Man sieht, das Studium der Brechungs-Phänomene schlieſst sich sehr eng an die Probleme über die Natur und die Eigenschaften des Aethers, die innere Constitution der Körper und den Mechanismus der Lichtbewegungen.

Das sind die Betrachtungen die mir neue Untersuchun-

gen über die Brechung, hauptsächlich in Bezug auf die Temperatur der Körper, zu rechtfertigen schienen, Untersuchungen, die den Hauptgegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Seit den Arbeiten von Fresnel und Arago wissen wir, dafs die Beobachtung der Interferenzphänomene, Fransen oder Farbenringe verschiedener Formen, Data von äufserster Empfindlichkeit liefert über die geringsten Veränderungen, welche ein Lichtstrahl in seiner Geschwindigkeit oder in der Länge des durchlaufenen Weges erlitten hat. Indefs ist die Genauigkeit der numerischen Resultate dieser Beobachtungs-Art insgemein ziemlich begränzt, wenn man weifses oder selbst durch ein rothes Glas gegangenes Licht anwendet, weil Strahlen von verschiedener Wellenlänge mit einander gemengt sind, woraus folgt, dafs die Gröfse der gemessenen Fransen nur ein ziemlich unsicherer Mittelwerth ist von denen, welche den verschiedenen Wellenlängen der mit einander gemengten Strahlen entsprechen. Das Strahlengemenge bietet auch einen anderen oft sehr grofsen Uebelstand dar, den nämlich, dafs es die Zahl der beobachtbaren Fransen bedeutend beschränkt, weil die verschiedenen Fransensysteme, die von ungleicher Gröfse sind, übereinander greifen und dadurch verworren und undeutlich werden.

In einer gemeinschaftlich mit Hrn. Foucault gemachten Arbeit über die Interferenzphänomene bei grofsen Gang-Unterschieden[1]), haben wir gezeigt, dafs man, wenn man die interferirenden Strahlen prismatisch zerlegt, die Beobachtungen von der eben bezeichneten Störungs-Ursache befreien kann, und es ist uns dadurch gelungen, das Daseyn von Interferenzphänomenen nachzuweisen zwischen zwei Strahlen, deren Gang-Unterschied 4000 und selbst 7000 Wellenlängen betrug. Aus diesen Beobachtungen haben wir gefolgert, dafs die Lichtstrahlen aus successiven Wellen bestehen, die mit einer viel gröfseren Regelmäfsigkeit auf

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. XXVI, p.* 138 *et T. XXX,* 146 (Annal. Ergänzbd. II, S. 355).

einander folgen, als man nach den bis dahin bekannten Erscheinungen voraussetzen konnte.

Seit der Zeit hatte ich Gelegenheit gewisse Interferenzphänomene zu beobachten mit dem gelben Licht der zu optischen Untersuchungen so häufig angewandten Brewster'schen Lampe, deren Flamme bekanntlich aus der Verbrennung des mit Wasser und Kochsalz versetzten Alkohols entspringt. Ich glaubte dabei merkliche Fransen wahrzunehmen unter Umständen, bei denen der Gang-Unterschied etwa 10000 Undulationen betragen mufste, während man insgemein annimmt, dafs die Anzahl der Fransen oder Ringe die man unter den günstigsten Umständen mit diesem Lichte direct beobachten kann, nicht drei oder vier Hundert übersteigt, und dafs jenseits dieser Gränze die Erscheinungen sich verwischen und endlich ganz verschwinden.

Nun weifs man, dafs das Licht der Brewster'schen oder monochromatischen Lampe, mit dem Prisma zerlegt, genau der Fraunhofer'schen Doppel-Linie *D* entspricht, mit dem Unterschiede jedoch, dafs die beiden sehr benachbarten schwarzen Striche, welche den Strich *D* bilden, ersetzt sind durch zwei sehr scharfe gelbe Striche von nahe gleicher Intensität.

Der Winkel-Abstand dieser beiden gelben Striche, mit einem Flintglasprisma von 60° beobachtet, schien mir auf 17″ geschätzt werden zu müssen.

Es giebt also zwei distincte Strahlen, deren jeder eine besondere Wellenlänge besitzt und deren Gesammtheit zu zwei wenig verschiedenen, obwohl distincten Fransensystemen Anlafs geben mufs. Da aber die drei oder vier Hundert mit diesem Licht beobachteten Fransen kein Zeichen von Störung geben, falls man sich nicht der oben bezeichneten Gränzen nähert, so konnte man, um diese Erscheinung zu erklären, voraussetzen, dafs die beiden in Rede stehenden Systeme zu ähnlich seyen, um sich über drei oder vier Hundert Fransen hinaus merklich zu trennen, und dafs endlich, noch weiter hin, die hellen Fransen des einen Systems sich auf die dunklen des anderen legen und umgekehrt,

wodurch dann alle Fransen in einen gleichförmigen gelben Ton verschwinden müssen.

Indefs, wenn diese Erklärung richtig wäre, müfsten die Fransen wieder zum Vorschein kommen, sobald, in Folge der Zunahme des Gang-Unterschiedes, die beiden Systeme statt mit einander abzuwechseln, helle Fransen auf dunklen, sich vielmehr im Einklang befänden, d. h. helle Fransen auf hellen, und aufserdem könnten noch andere ähnliche Alternativen auftreten, sobald man den Gang-Unterschied der interferirenden Strahlen allmählich vergröfserte. Man würde dann begreifen, weshalb unter gewissen günstigen Umständen merkliche Fransen wahrgenommen werden könnten bei Gang-Unterschieden viel gröfser als die, bei welchen die Erscheinung unter den gewöhnlichen Umständen verschwindet. Jedenfalls müfste man aber voraussetzen, dafs das Licht der beiden Strahlen *D* von sehr grofser Reinheit wäre, und dafs sich demselben nicht andere Strahlen von etwas verschiedener Wellenlänge beimengten, die jedoch zu nahe lägen, um durch Brechung in einem Prisma merklich von einander getrennt zu werden. Ueberdiefs müfste man dem Licht die Eigenschaft zuschreiben, deutliche Interferenzen zu geben bei Gang-Unterschieden, die 10000 Undulationen erreichen könnten.

Demzufolge stellte ich über diesen Gegenstand den folgenden Versuch an, welcher mehre interessante Resultate lieferte und aufserdem unerwartete Hülfsmittel zum Studium der Wirkung der Wärme auf die Brechung in mehren Körpern.

Eine convexe Linse von sehr grofser Brennweite wurde auf ein Planglas gelegt, so dafs sie im weifsen Licht durch Reflexion sehr grofse Farbenringe gab, ähnlich wie in dem bekannten Versuch von Newton. Allein hier war die Linse befestigt durch eine metallische Fassung an einer Schraubenmutter, welche durch ein seitliches, mit seiner Axe auf der Ebene der beweglichen Linse und auch auf der Ebene des unbewegt bleibenden Planglases lothrechtes Mikrometer bewegt wurde. Man sieht sogleich, dafs man

durch Drehen des Schraubenkopfes die Linse dem Planglase nähern oder von ihm entfernen, also den Abstand zwischen beiden, d. h. die Dicke der zwischen ihnen befindlichen Luftschicht, durch unmerkliche Gröfsen verändern konnte.

Angenommen, das Auge des Beobachters befinde sich über den Gläsern und sehe lothrecht auf die bezeichnete Ebene herab, während das System beleuchtet ist durch das Licht einer Brewster'schen Lampe, welches an der Hypothenuse eines kleinen dicht beim Auge befindlichen Prisma reflektirt wird; so gewahrt es zwischen den beiden Gläsern grofse Ringe von höchster Schönheit, entstehend, wie man weifs, aus den Interferenzen derjenigen Strahlen, die von den beiden benachbarten Oberflächen ins Auge des Beobachters gesandt werden. Um diese Erscheinung mit einem Male auf der ganzen Fläche der Linse sichtbar zu machen, ist es begreiflich zweckmäfsig, dicht an dieser eine zweite convexe Linse anzubringen, deren Brennweite dem Abstande des Auges gleich ist. Man sieht dann das Phänomen in seiner vollen Entfaltung und die ganze Oberfläche der Linse bis zu den Rändern ist bedeckt mit Ringen von gröfster Schärfe.

Dreht man nun die Schraube in dem Sinne, dafs die Linse sich allmählich von dem Planglase entfernt, so gewahrt man Folgendes. Den bekannten Thatsachen gemäfs, ziehen die Ringe sich zusammen, nähern sich dem Centrum, wo sie einer nach dem anderen verschwinden, in dem Maafse als neue Ringe an dem Umfang der Linse entstehen und sie ersetzen. Es ist gewissermafsen ein Strom von Ringen, bald ein langsamer, bald ein schnellerer, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Schraube gedreht wird. Dreht man sie sehr langsam und bringt an einem gewissen Ort des Gesichtsfeldes ein Fadenkreuz oder einen schwarzen Punkt als Sehzeichen an, so kann man den Vorübergang der Ringe mit Genauigkeit beobachten und die Anzahl derselben, welche für eine bestimmte Bewegung der Schraube

durch einen selben Punkt gehen, mit Sicherheit zählen. Auf diese Weise wurden folgende Thatsachen ermittelt:

1. Entsprechend den Gang-Unterschieden einer selben Anzahl von Undulationen sieht man mehre Hunderte von Ringen aufeinanderfolgend vorübergehen, ohne dafs ihre Schärfe verändert wäre; erst gegen das vierte Hundert hin werden sie immer undeutlicher, gegen 500 verschwinden sie fast gänzlich, gegen 600 werden sie wieder deutlich, von 700 bis 800 nimmt ihre Schärfe zu, und endlich, wenn etwa 1000 vorübergegangen sind, haben sie wiederum vollkommen ihre ursprüngliche Schärfe.

2. Geht man noch weiter, fährt man fort, die Schraube in demselben Sinne zu drehen d. h. den Gang-Unterschied noch zu vergröfsern, so entstehen abermals dieselben Erscheinungen periodisch in derselben Ordnung. Gegen 1500 verschwinden die Ringe, gegen 2000 sind sie wiederum deutlich, und so nach ähnlichen Perioden bis zu etwa 10000. Das ist die Gränze, welche man bei Anwendung des gewöhnlichen Lichts von Alkohol erreicht; gegen diesen Punkt nämlich, welcher der zehnten Periode des Wiedererscheinens der Ringe entspricht, trübt sich das Phänomen vollständig und darüber hinaus kann man es nur noch bei gewissen zufälligen Zuständen der Flamme wahrnehmen.

3. Wenn man endlich die Umstände der Erzeugung des Lichtes verändert, indem man den mit gesättigter Salzlösung vermischten Alkohol ersetzt durch z. B. reinen Alkohol, oder Holzgeist, oder verschiedene brennbare Gemenge mit veränderlichen Quantitäten Kochsalz oder endlich dadurch, dafs man, nach dem Verfahren der Herren Kirchhoff und Bunsen ein oder mehre Kügelchen Kochsalz, an Platindrähten aufgehängt, in die Flamme bringt, so kommen die unter diesen verschiedenen Umständen beobachteten Erscheinungen darin überein, dafs sie das Licht als mehr oder weniger einfach erweisen, je nach den Modificationen, welche die Lichtquelle erlitt.

Wendet man z. B. Kochsalzkügelchen in der Flamme

von absolutem Alkohol an, so sind die Interferenzen kaum deutlich bei der zweiten Periode, und bei der dritten sind sie fast unsichtbar. Beobachtet man mit der gewöhnlichen monochromatischen Lampe so kann man insgemein die Erscheinungen bis zur zehnten oder zwölften Periode verfolgen; nimmt man aber Licht von Flammen, in welchen der Kochsalzdampf immer mehr verringert wird, so kann man diese Gränze übersteigen und Perioden von viel höherer Ordnung beobachten. Mit käuflichem Alkohol von 36° B. und ohne weiteres Kochsalz als das, welches er zufällig enthält, kann man z. B. dieselben periodischen Wechsel von Verworrenheit und Deutlichkeit in den Ringen wenigstens vierzig Mal nach einander entstehen sehen, ohne dafs die Interferenzen aufhören deutlich zu seyn. Allein die Lampe, welche in dieser Beziehung die besten Effecte giebt, ist die, in der man ein Gemisch von 4 Thl. rectificirten käuflichen Holzgeist und 1 Th. absoluten Alkohol ohne Zusatz von Salz verbrennt. Die Flamme darf keinen innern weifsen Kegel darbieten, sondern mufs nach unten dunkel und blofs nach oben gelb seyn. Das ausgesandte Licht ist ziemlich schwach, aber von gröfserer Reinheit als irgend eins der bisher beobachteten. Mit diesem Lichte konnte man bis 52 Reihen deutlicher Ringe auf einander folgen lassen, bevor die Entstehung der Interferenzen aufhörte. Mehre Messungen gestatteten, den Werth des gegenseitigen Abstandes der beiden Gläser, welcher eine einzige Periode gab, zu bestimmen. Man fand $0^{mm},28945$, wovon das Doppelte dem 983fachen der aus Fraunhofer's Messungen abgeleiteten Wellenlänge des Lichtes *D* entspricht; daraus folgt, dafs die eben erwähnte 52ste Periode den Vorübergang von mehr als 50000 Ringen und folglich merkbare Interferenzen mit einem Gang-Unterschied von eben so vielen Undulationen voraussetzt. Der gegenseitige Abstand der beiden Gläser ist dann etwa 15 Millimeter.

Ich kann nicht umhin, zwei analoger Versuche zu erwähnen, die mit einer auch sehr merkwürdigen, aber ganz anderen Lichtquelle angestellt wurden, nämlich mit einer

Alkoholflamme, die durch den Dampf eines Lithionsalzes roth gefärbt ist. Diese erzeugt, nach Herren Kirchhoff und Bunsen, ein rothes sehr einfaches Licht, welches bei prismatischer Analyse einen isolirten sehr schönen Strich (α) zwischen den Fraunhofer'schen Strichen *B* und *C* liefert. Allein bei diesem Lichte schien es mir nothwendig mit einem rothen Glase zu beobachten, um die gelben Strahlen zu entfernen, die ohne Zweifel von zufälliger Gegenwart von etwas Natron herrühren und mir immer den rothen Strahl des Lithions zu begleiten schienen.

Wenn man diese Lichtquelle anwendet, beobachtet man nicht mehr jene Perioden von Verworrenheit und Deutlichkeit, welche das gelbe Licht darbietet; ein Umstand, der übereinstimmend mit der prismatischen Analyse beweist, dafs der Strich (α) des Lithions ein einziger ist.

Alsdann folgen die Ringe auf einander mit Beibehaltung vollkommener Schärfe und Identität bis zu 8000 oder 10000. Darüber hinaus werden sie weniger deutlich und endlich, bei etwa 14000, hören sie auf sicher wahrgenommen zu werden. Es ziemt sich zu bemerken, dafs man, da das rothe Licht weit weniger sichtbar ist als das gelbe, sich nicht in die Umstände versetzen kann, welche die mit Kochsalz angestellten Versuche als die günstigsten zur Erlangung sehr reiner Strahlen ergeben hatten, dafs man nämlich nicht die Menge der als Dampf in der Flamme wirksamen Substanz aufserordentlich verringern kann. Wenn das möglich wäre, ohne die Intensität des Lichts zu sehr zu schwächen, würde die Gränze vielleicht noch weiter fortgeschoben werden. Wie dem auch sey, das unter den angezeigten Umständen erzeugte gelbe Licht schien in dieser Beziehung viel gröfsere Hülfsquellen darzubieten, ungeachtet des Daseyns der beiden benachbarten Strahlen, welches in gewissen Fällen die Erscheinungen stört.

Ich begnüge mich hier mit der Angabe einer Bestimmung der Wellenlänge des rothen Lithion-Strahls, bezogen auf die des gelben Lichtes *D*. Diese Bestimmung wurde auf eine einfache, aber doch wie ich glaube sehr genaue

Weise erhalten, mittelst zweier kaum gegen einander geneigter Glasplatten, die winkelrecht beleuchtet wurden durch das Licht einer Lampe, die zugleich Natron und Lithion enthielt. Hiedurch entstehen parallele, verschiedenartig gelb und roth gefärbte Fransen, welche hervorgehen aus der gleichzeitigen Bildung zweier Systeme, eines von gelben Fransen und eines von rothen Fransen, die einander übergreifen. Da die Dimensionen der Fransen im Verhältnifs stehen zur Wellenlänge des sie erzeugenden Lichtes, so reicht es hin, zwei genaue Coïncidenzen der Fransen beider Farben zu beobachten und die Anzahl der zwischen ihnen liegenden Fransen zu bestimmen, um das Verhältnifs der Wellenlängen beider Strahlen zu erhalten.

Die Beobachtung giebt rund das Verhältnifs 74 : 65, woraus sich ergiebt:

Wellenlänge des rothen Lithionstrahls $\lambda_\alpha = 0^{mm},0006703$

wenn die des gelben Lichtes $\lambda_D = 0^{mm},0005888$

Die Gesammtheit der eben beschriebenen Thatsachen führt natürlich zu einer Methode, welche sehr geeignet erscheint, den noch so wenig bekannten Einfluſs der Temperatur auf die Brechung in starren durchsichtigen Körpern zu studiren; ich werde zunächst die Principien dieser Methode auseinander setzen, und dann die von mir bisher gemachten Beobachtungen, sowie die daraus abgeleiteten Zahlenwerthe, beibringen.

Da der vorstehende Versuch über Newton'sche Ringe bei grofsen Gang-Unterschieden gezeigt hat, daſs man, bei zweckmäſsiger Wahl der Lichtquelle, noch Interferenzphänome, Fransen oder Ringe beobachten kann, wenn einer der Strahlen um mehr als 50000 Undulationen gegen den anderen zurücksteht, so ist klar, daſs man statt der Luftschicht, in welcher einer der Strahlen verzögert wird, eine Platte von Glas oder jeder andern durchsichtigen Substanz anwenden kann. Freilich kann man dann die Dicke dieser Platte nicht nach Belieben ändern; allein wenn sie einmal zweckmäſsig mit parallelen und nahezu ebenen Flächen zugeschnitten ist, wird sie immer im Stande seyn, durch Inter-

ferenz von lothrecht an ihren beiden Flächen reflectirten Strahlen Fransen zu geben, durchaus wie eine Luftschicht bei dem erwähnten Versuch, jedoch mit den beiden Bedingungen, dafs erstlich die Dicke nicht so grofs sey, dafs der Verzug des an der zweiten Fläche reflectirten Strahls gegen den an der ersten reflectirten die schon gefundene Gränze nicht sehr überschreitet, und zweitens, dafs dieser Verzug nicht denjenigen im Werthe zu nahe liege, welche, wie wir fanden, im gelben Lichte zu Perioden mit verworrenen Fransen Anlafs giebt. Die erste dieser Bedingungen ist leicht zu erfüllen, sobald man den Brechungs-Index der Substanz kennt. Die zweite würde eine aufserordentlich genaue Bearbeitung der Oberflächen erfordern; allein glücklicherweise findet man sie zufällig bei einer grofsen Anzahl ohne genaue Messungen bearbeiteter Flächen ziemlich gut verwirklicht. Hat man also eine Glasplatte von z. B. einer nahe 1 Centim. betragenden Dicke E und einem Index n, welche durch lothrechte Reflexion mit Licht von der Wellenlänge λ recht deutliche Fransen oder Ringe giebt, so ist bekanntlich der Gang-Unterschied F zwischen den interferirenden Strahlen gegeben durch die Relation

$$F = \frac{2En}{\lambda}$$

Setzt man $F = 50000$, so wird dies die Anzahl der Undulationen seyn, um welche der an der zweiten Fläche des Glases reflectirte Strahl verzögert ist gegen den an der ersten Fläche reflectirten.

Wäre die Dicke E strenge gleichmäfsig, so würde, für parallele Strahlen, auch die Interferenz gleichmäfsig seyn an der ganzen Fläche; es gäbe keine Franse, sondern nur eine Zu- oder Abnahme der Helligkeit des reflectirten Lichtes. Allein dies trifft sich selten bei Gläsern mit parallelen Flächen, selbst den vollkommensten. Unendlich kleine Krümmungen oder Neigungen, die für jedes andere Phänomen unmerklich sind, erzeugen hier wahrnehmbare Effecte; daraus entspringen Linien von gleicher Dicke und mannigfaltigen Formen, aber oft regelmäfsig geradlinig oder ringförmig,

und für jede dieser Linien hat die Dicke E einen etwas anderen Werth. Der Gangunterschied F variirt in entsprechender Weise. Giebt z. B. der mittliche Theil 50000 Undulationen, so wird eine benachbarte Zone eine halbe Undulation mehr geben, eine andere eine ganze, die folgende anderhalb, und so entstehen abwechselnd helle und dunkle Streifen, übereinstimmend mit den bekannten Eigenschaften des Lichtes.

Die Form und die Dimensionen dieser Fransen hängen also ab von der Gestalt, welche der Optiker den Flächen durch das Schleifen gegeben hat [1]), und wahrscheinlich auch von sehr kleinen Dichtigkeitsunterschieden zwischen den verschiedenen Theilen der Materie; ist aber einmal die Platte polirt und fertig, so darf nichts ihr Ansehen verändern, welches in der That unveränderlich ist, so lange die Materie des Glases keine Veränderung erleidet.

Sowie man aber die Platte einer Temperatur-Erhöhung, selbst einer sehr gemäfsigten, unterwirft, setzt sich auf der Oberfläche des Glases Alles in Bewegung. Die allgemeine Gestalt der Fransen ändert sich nicht; allein in jedem Punkt sieht man allmählich abwechselnd helle und dunkle Fransen aufeinander folgen, die während der Erwärmung in einem gewissen Sinne zu wandern scheinen und während der Erkaltung in dem entgegengesetzten. Um sich genaue Rechenschaft von diesen Bewegungen zu geben, braucht man nur auf der Glasfläche einen schwarzen Punkt als Sehzeichen anzubringen; es wird dann leicht, ohne anderes Mefsinstrument, die durch eine gegebene Temperatur-Erhöhung verschobene Anzahl von Fransen und deren Bruchtheilen mit grofser Sicherheit zu zählen. Es ist leicht nachzuweisen, dafs die Anzahl der verschobenen Fransen beinahe (*sensiblement*) proportional ist den durch das Thermometer bestimmten Temperatur-Erhöhungen, und dafs nach der Er-

1) Die Bearbeitung der zu diesen Untersuchungen nöthigen Gläser und Krystalle bot grofse Schwierigkeiten dar; sie wurde dem Optiker Hrn. Bertrand anvertraut, dessen wohl bekannte Geschicklichkeit mir von grofsem Dienste war.

kaltung jede Franse genau auf denselben Punkt zurückkehrt, welchen sie zuvor einnahm.

Was die Wirkungsweise betrifft, durch welche die Wärme zu dieser Verschiebung der Fransen Anlafs giebt, so mufs man zweierlei Arten derselben wohl unterscheiden. Die erste besteht in der Ausdehnung der Substanz des Glases, vermöge welcher die beiden Oberflächen von einander entfernt werden, die Dicke der Platte und folglich der Gangunterschied der beiden Strahlen vergröfsert wird. Die zweite besteht in einer eigenthümlichen Modification, welche die Geschwindigkeit des Lichtes und in Folge defs der Brechungsindex in dem Glase unter dem Einflufs einer Temperatur-Erhöhung zu erleiden scheint; und da der Gangunterschied dem Index proportional ist, so mufs, wenn letzterer geändert wird, auch der erstere diesen Veränderungen folgen. Nun kennt man einerseits aus den Beobachtungen die Verschiebung der Fransen, die einer bestimmten Temperaturveränderung entsprechen, und andrerseits kann man den Ausdehnungscoëfficienten der Substanz als bekannt voraussetzen. Man kann also den Effect, der in der Hypothese einer Unveränderlichkeit des Indexes blos von der Ausdehnung herrührt, berechnen und mit dem beobachteten Effect vergleichen. Ginge aus dieser Vergleichung hervor, dafs die Anzahl der berechneten Fransen gleich wäre der beobachteten, so würde der Index nicht durch die Wärme geändert seyn. Wäre die berechnete Anzahl kleiner als die beobachtete, so würde der Ueberschufs der Beobachtung dem Anwuchs des Indexes zuzuschreiben seyn. Wäre dagegen die berechnete Zahl die gröfsere, so würde diefs zu der Annahme einer Verringerung des Indexes durch den Einflufs der Wärme nöthigen.

Folgende Formeln dienen zur Berechnung dieser Phänomene.

Seyen λ die Wellenlänge des Lichtes D in der Luft, in Millimetern; — F die Anzahl der Wellen λ, welche den Gangunterschied der beiden aufsen und innen an den beiden Flächen der Platte reflectirten Strahlen, bei der ge-

GENERAL LIBRARY University of

wöhnlichen Temperatur, angenommen 18° C. mifst; — E die Dicke der Platte in Millmetern; — t die Anzahl der Grade des Temperatur-Anwuchses; — n der Brechungsindex der Substanz für das Licht D bei gewöhnlicher Temperatur; — n' der durch die Wärme für einen Temperatur-Anwuchs $= t$ modificirte Index; — α der Ausdehnungscoëfficient der Substanz für 1°; — f die beim Temperatur-Anwuchs t beobachtete Anzahl verschobener Fransen; sie ist gleich der Anzahl von Wellen, deren Gangunterschied variirt wird; — f' die Anzahl der verschobenen Fransen nach der Rechnung unter blofsem Einflufs der Ausdehnung; — v, v', v'' die Geschwindigkeit des Lichts in der Luft, in dem kalten und in dem warmen Körper; — β der Coëfficient der Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in dem um 1° erwärmten Körper.

Zwischen diesen Gröfsen findet man folgende Relationen:

$$F\lambda = 2nE \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$(F+f)\lambda = 2n'E(1+\alpha t) \quad . \quad . \quad (2)$$

woraus:

$$f = \frac{2n'E(1+\alpha t) - 2nE}{\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und

$$n' = \frac{2nE+\lambda f}{2E(1+\alpha t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Um den Effect der Ausdehnung in der Hypothese zu erhalten, dafs die Veränderung des Indexes Null sey, macht man in der Gleichung (3) $n' = n$, und hat so

$$f' = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Veränderung des Indexes läfst sich aus den Relationen (5) und (3) ableiten, indem man die erstere von der zweiten abzieht; für einen Temperatur-Anwuchs t hat man:

$$(n'-n)_t = \frac{\lambda(f-f')}{2E(1+\alpha t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Setzt man endlich $v'' = v'(1+\beta t)$, so hat man zur Bestimmung des Coëfficienten β die Relation:

$$\beta t = \left(\frac{n-n'}{n'}\right) t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und aufserdem ist $n = \frac{v}{v'}$, $n' = \frac{v}{v''}$

Es sind in Betreff der in diese Formeln eintretenden Gröfsen mehre wichtige Bemerkungen zu machen.

Die Wellenlänge λ des gelben Lichtes D wurde gleich $0^m,0005888$ genommen; es ist das der Werth, den Babinet aus den von Fraunhofer an Gitterspectren gemachten Messungen ableitete. Dieser Werth wird für sehr genau gehalten; allein wie grofs auch die bekannte Genauigkeit der Fraunhofer'schen Messungen seyn mag, so sind doch die Gitterphänomene so complex, dafs es wünschenswerther scheint, diesen Werth durch ein anderes und directeres Verfahren zu verificiren. Es ist leicht zu ersehen, dafs der oben beschriebene Versuch über die Bewegung, welche die zwischen zwei Glasflächen erzeugten Newton'schen Ringe annehmen, wenn man den Zwischenraum dieser Flächen allmählich verändert, für eine solche Bestimmung ein directes und offenbar sehr genaues Messungsmittel darbietet, weil die Beobachtung wenigstens das 50000fache der zu messenden Länge umfassen kann. Zu dem Ende liefs ich einen kleinen Apparat ausführen, in welchem eine Mikrometerschraube mit Differentialbewegung erlaubt, die zu diesen Versuchen erforderlichen sehr kleinen Bewegungen hervorzubringen und mit äufserster Genauigkeit zu messen; allein da das Instrument nicht zu rechter Zeit fertig wurde, so mufste ich diese Untersuchungen auf eine andere Zeit verschieben und bei den Rechnungen die allgemein angenommene Wellenlänge anwenden. Es schien nicht nöthig, den oben bezeichneten Umstand zu berücksichtigen, dafs nämlich das angewandte gelbe Licht in Wirklichkeit aus zwei Strahlen besteht, einem dem Gelben näher liegenden und weniger intensiven D_1 und einem dem Orange des Spectrums zugekehrten D_2. Denn es geht aus den angeführten Messun-

gen hervor, dafs die Wellenlängen dieser beiden Strahlen nur um $\frac{1}{983}$ verschieden seyn können. Und nach den Fraunhofer'schen Beobachtungen mufs der einzige Werth von λ_n genau der Mittelwerth zwischen diesen beiden so benachbarten Wellenlängen seyn. Es wäre indefs möglich darauf Rücksicht zu nehmen, wenn es nützlich werden würde in diese Bestimmungen eine viel gröfsere Annäherung zu bringen; allein man müfste dann auch die beiden Refractionsindexe unterscheiden, und leicht ersichtlich ist, dafs man im Allgemeinen einen geringen Unterschied zwischen ihnen finden würde, da mit einem Flintglasprisma von 60° beim Ablenkungsminimum der Winkel zwischen den beiden Strahlen nur zu 17″ gefunden ward.

Die Gröfse F repräsentirt den Gangunterschied, nicht mitbegriffen den Verlust von $\frac{1}{2}\lambda$, welcher an der ersten Fläche stattfindet; wollte man ihn übrigens in diesen Ausdruck einführen, so würde er bald durch Subtraction verschwinden und die Endformeln würden unverändert bleiben.

Der Index n wurde gemeinlich an der Platte selbst bestimmt, mittelst einer dazu angeschliffenen Fläche. Man bediente sich zu diesen Bestimmungen des Lichtes D und eines Babinet'schen Goniometers.

Die Dicke der Substanz wurde gefunden mittelst eines Brunner'schen Hebel-Sphärometers, welches Zehntausendstel eines Millimeters angab, und mir von Hrn. Regnault zur Verfügung gestellt war. Es gehört dem *Collége de France*.

Der Ausdehnungscoëfficient α ist bei diesen Untersuchungen ein sehr wichtiges Element und zu gleicher Zeit dasjenige, das am schwierigsten mit Genauigkeit festzustellen ist. In der That weifs man, dafs die Bestimmungen dieses Coëfficienten an einem selben Körper durch verschiedene Beobachter oft bedeutende Verschiedenheiten darbieten; und es scheint gewifs zu seyn, dafs kleine Unterschiede in der Zusammensetzung oder dem physischen Zustand der untersuchten Substanz einen merklichen Einfluſs auf ihre Ausdeh-

nung durch die Wärme haben. Daher war es wünschenswerth, den Werth dieses Coëfficienten an jeder Platte der verschiedenen zu den Versuchen angewandten Substanzen direct bestimmen zu können; allein die Dimensionen waren im Allgemeinen zu klein, um etwas genaue Bestimmungen nach den gewöhnlichen Methoden zu erlauben.

Indefs konnte man meistens die Dicken zweier dieser Substanzen, die einerlei Temperaturen besafsen, successiv bei zwei verschiedenen Temperaturen mittelst des Sphärometers vergleichen und man versäumte diefs nicht, sobald es möglich war. Man hatte solchergestalt nicht die absoluten Ausdehnungen, welche eine genaue Kenntnifs der Temperatur erfordert hätten, sondern das sehr genäherte Verhältnifs der Ausdehnungen zweier Substanzen, für welche blos eine vollkommne Gleichheit der Temperaturen nöthig war. Diese Verhältnisse waren sehr nützlich, sowohl um gewisse zweifelhaft erscheinende Bestimmungen zu controliren, als auch um den unbekannten Coëfficienten gewisser Körper mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Glücklicherweise aber liefert einer der studirten Körper, welcher anfangs die verwickeltsten Phänomene darzubieten scheint, der Kalkspath nämlich, wie man weiterhin sehen wird, gewisse Relationen zwischen der Verschiebung der Fransen durch die Wärme und der Ausdehnungsweise der Substanz, welche erlauben nicht nur aus der blofsen Bewegung der Fransen die numerischen Werthe der Formenveränderung dieses Krystalls durch die Wärme abzuleiten, sondern auch die Werthe der beiden, schon durch Hrn. Mitscherlich bestimmten Ausdehnungscoëfficienten genauer festzustellen. Man wird überdiefs sehen, dafs dieselben Principien offenbar anwendbar sind auf das Studium der Wärme-Effecte bei anderen Körpern, vornehmlich bei denen, welche die Natur oder die Kunst uns in Krystallen mit *einer* Axe doppelter Brechung darbietet.

Die Gröfse t ist die Temperatur-Erhöhung oder die Anzahl der zwischen zwei stationären Temperaturen liegenden Grade. Diese Bestimmung erforderte wegen der eigen-

thümlichen Schwierigkeiten, die sie darbot, die gröfste Sorgfalt. Denn der zu beobachtende Körper konnte nicht in eine Flüssigkeit getaucht werden, deren Temperatur-Veränderungen sich mit ziemlicher Leichtigkeit nachweisen lassen; sondern er mufste, vermöge der Erfordernisse des Versuchs, dadurch erhitzt werden, dafs man ihn inmitten einer Darre von sehr dickem Rothkupfer auf einem Gestell von gewalztem Blei befestigte, welches ihn von allen Seiten umgab, mit Ausnahme desjenigen Theiles seiner Oberfläche, wo man die Fransen zu beobachten hatte. Zwei Thermometer mit kleinen cylindrischen Behältern und ziemlich kurzen Stielen, um ganz in der Darre stehen zu können, waren auf demselben Bleigestell befestigt und mit der Substanz selbst von einer gemeinschaftlichen Hülle umfafst, so dafs sie die Substanz in Punkten berührten, die denen, wo man den Vorübergang der Fransen zählte, möglichst nahe waren. In einer Seitenwand der Darre war eine rechteckige Oeffnung, verschlossen durch ein dickes Glas, durch welches man das Licht horizontal einführte, die Fransen beobachtete und die Angaben der Thermometer mit einer Lupe ablas. Die Darre wurde mittelst einer Alkohollampe erhitzt. Alle Beobachtungen wurden bei stationären Temperaturen gemacht. Man beobachtete meistens zuvörderst bei der Temperatur des Zimmers, notirte die Lage einer Franse in Bezug auf den Visirpunkt, so wie die Temperatur; dann stellte man die Lampe unter die Darre, und beobachtete den successiven Durchgang der Fransen durch den Visirpunkt, schrieb sie eine nach der andern auf, um keine zu übergehen, und beobachtete von Zeit zu Zeit die Thermometer; nach Ablauf einiger Stunden, wenn diese stationär geworden, notirte man abermals die Lage des Visirpunktes gegen die benachbarte Franse, so wie die Temperatur; darauf zog man die Lampe fort und machte dieselben Beobachtungen, während des Erkaltens, bis der Apparat auf die stationäre Temperatur des Zimmers zurückgekommen war. So hatte man eine doppelte Bestimmung der Anzahl f von Fransen und Bruchtheilen derselben, die

durch eine Temperaturveränderung t verschoben wurden. Man fand es meistens vortheilhaft statt der Thermometer, deren Beobachtung mit der Lupe im Innern der Darre etwas schwierig war, ein kleines Glas anzuwenden, auf welches sich ebenfalls Fransen erzeugten, deren Verschiebung durch die Wärme man zuvor durch mit Thermometern angestellte Versuche studirt hatte, so dafs man den Gang dieser Fransen in Bezug auf die Temperatur sehr genau kannte. Dieses kleine Glas wurde auf dasselbe Gestell gelegt, in Contact mit der zu studirenden Substanz und eingelassen in dieselbe Bleiplatte: es diente somit als leicht zu beobachtendes Thermometer, denn man brauchte nur die Bewegung seiner Fransen gleichzeitig zu notiren mit der der Fransen an der zu studirenden Substanz, und somit war die Temperatur bestimmt.

Was endlich die Gröfse f betrifft, so ist noch eine wichtige Bemerkung zu machen, um alle Zweideutigkeit in den Formeln zu heben; f mufs mit dem $+$ Zeichen genommen werden, sobald die Verschiebung der Fransen während des Erwärmens in dem Sinn geschieht, worin die Dicke der Platte abnimmt, was mit dem Sphärometer leicht zu erkennen ist. Der Sinn dieser Bewegung zeigt in der That einen Anwuchs im Gang-Unterschied an. Im Fall einer entgegengesetzten Bewegung, wovon man weiterhin ein Beispiel sehen wird, mufs f mit dem $-$ Zeichen genommen werden; der Sinn dieser Bewegung entspricht einer Abnahme des Gangunterschiedes.

Ich will nun die Resultate der Versuche beibringen.

1. Glas von St. Gobain, Platte No. 2.

Dicke der Platte . . . . . $E = 6^{mm},8175$
Dichtigkeit, gefunden . . . . . $\Delta = 2,438$
Brechungsindex für das gelbe Licht D $n = 1,5033$
Ausdehnungscoëfficient (Dulong) . $\alpha = 0,000008613$

Dieser Werth stimmt mit mehren vergleichenden Sphärometermessungen wohl überein.

	Anzahl der verschobenen Fransen $= f$	Temperatur-Anwuchs in Centigraden $= t$	$\frac{t}{f}$
I	12,50	37°,30 (von 19°,1 bis 56°,4)	2,98
II	18,90	55 ,30 (» 18 ,5 » 73 ,8)	2,92
III	18,85	55 ,10 (» 18 ,7 » 73 ,8)	2,92
IV	7,65	22 ,93 (» 18 ,7 » 41 ,63)	2,99
V	7,70	23 ,43 (» 18 ,2 » 41 ,63)	3,04
VI	4,55	14 ,45 (» 18 ,2 » 32 ,65)	3,17
VII	13,00	38 ,97 (» 18 ,2 » 57 ,17)	2,99
VIII	21,65	63 ,10 (» 18 ,2 » 81 ,3)	2,91
Summe	104,80	310°,58	
Mittel	13,10	38°,82	

Die Gleichung (5) giebt die Bewegung der Fransen, welche die Ausdehnung des Glases allein hervorbringen würde, für den mittleren Temperatur-Ueberschufs $t = 48°,82$:

$$f' = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} \; 11',64.$$

Die Erfahrung gab:

$$f' = 13',1$$

d. h. einen Ueberschufs von $1',46$, einen zu grofsen, als dafs es sich durch die Unsicherheiten der Messungen und des Ausdehnungscoëfficienten erklären liefse. Dieser Ueberschufs von $1',46$ mufs einer schwachen Zunahme des Brechungsindexes zugeschrieben werden, einer Zunahme, deren Werth gegeben ist durch die Gleichung (6)

$$(n' - n)_t = \frac{(f - f')\lambda}{2E(1+\alpha t)} = 0,000063.$$

Dieser Werth entspricht einer Temperatur-Erhöhung von 38°,82; man hätte also:

$(n' - n)_{100} = 0,000162$ für eine Erhöhung von 100°.

Die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit ist gegeben durch die Relation (7)

$$\beta t = \left(\frac{n-n'}{n'}\right)$$

woraus

$$100\beta = -0{,}000108.$$

Daraus darf man schliefsen, dafs das untersuchte Glas die Eigenschaft besitzt, dem durch dasselbe gehenden Lichte eine mit der Temperatur wachsende Verzögerung einzuprägen, obgleich vermöge der Ausdehnung die Materie an Dichtigkeit abnimmt. Zwar sind die Zahlen, welche die Messung dieses Phänomens geben, sehr klein; allein eine achtsame Prüfung der Umstände bei der Beobachtung zeigt, dafs sie sich nicht sehr von der Wahrheit entfernen können, und dafs das Daseyn des Phänomens, was das Wesentliche betrifft, schwerlich bestritten werden kann.

Arago hatte aus der Verschiedenheit der Wirkung des heifsen und des kalten Glases auf die Young'schen Fransen vermuthet, dafs dem so sey; allein, da es scheint, dafs bei diesen, schon sehr alten Beobachtungen die Temperaturen nicht gemessen, und die so beträchtlichen Effecte der Ausdehnung des Glases nicht bestimmt wurden, so konnten die Deductionen in Betreff der Aenderung des Indexes nur sehr unsicher seyn. Neuerlich ist Hr. Neumann zu demselben Schlufs gelangt, als er die Effecte studirte, welche ungleich erwärmte Glasmassen auf das polarisirte Licht ausüben.

Man sieht also, dafs das Resultat der neuen Versuche weder mit den schon beobachteten, noch mit den Deductionen, die ausgezeichnete Beobachter daraus abgeleitet hatten, in irgend einem Widerspruch steht.

Das Glas No. 2 gab Anlafs zu einem Gangunterschied, den man aus der Relation (1) erschliefst:

$$F = \frac{2nE}{\lambda} = 34812 \text{ Undulationen.}$$

Diefs Glas wurde mit besonderer Sorgfalt studirt, in der Absicht, es bei den nachfolgenden Versuchen als Ther-

mometer zu gebrauchen, die Temperaturen aus der Verschiebung seiner Fransen herzuleiten. Diese waren sehr breit, geradlinig und recht deutlich, und dieſs entschied für die Wahl dieser Platte zu den beabsichtigten Zweck; die Verschiebung derselben gegen den Visirpunkt liefs sich mit Sicherheit beobachten, und die Bruchtheile der Fransen konnten leicht bis auf Zehntel geschätzt werden.

Aus den Verhältnissen $\frac{t}{f}$ kann man ersehen, dafs die Beobachtungen im Allgemeinen übereinstimmen, allein sie zeigen auch klar eine etwas raschere Verschiebung mit steigender Temperatur. Dieser kleine Anwuchs könnte wohl von einer Veränderung der Ausdehnung des Glases herrühren, da diese bekanntlich mit der Temperatur etwas steigt, und zwar um eine Gröfse, die wohl im Verhältnifs zu dem beobachteten Effect zu stehen scheint. Auch nahm man, wie aus den folgenden Beobachtungen erhellen wird, bei Verwandlung der Fransen des Glases No. 2 in Grade, sorgfältig Rücksicht auf die kleine Veränderung, welche das Phänomen mit der Temperatur erleidet, indem man bei jeder Verwandlung, sey sie direct oder nach Proportionaltheilen, dasjenige der Verhältnisse $\frac{t}{f}$ aus der vorstehenden Tafel auswählte, welches am besten zu den Temperatur-Umständen pafste, unter denen die Fransen beobachtet worden waren.

2. Anderes Glas von St. Gobain, Platte No. 5.

Dicke . . . . . $E = 10^{mm},058$
Dichtigkeit, etwas gröfser als bei No. 2 $\Delta = 2{,}514$
Index für Licht D, auch etwas stärker $n = 1{,}528$
Ausdehnungscoëfficient, anscheinend nicht bedeutend verschieden . . $\alpha = 0{,}000008613$

	Anzahl der verschobenen Fransen durch Platte 5 $= f_5$	Platte 2 $= f_2$	Werth einer Franse f_2 in Centigraden	Temperatur-Anwuchs in Centigraden
I	12,65	8,65	3°,012 (von 18° bis 45°)	26°,054
II	12,65	8,70	3 ,012 (von 18° bis 45°)	26 ,204
III	17,90	12,40	2 ,991 (von 18° bis 55°)	37 ,088
IV	18,10	12,50	2 ,991 (von 18° bis 55°)	37 ,387
Summe	61,30			126°,733
Mittel	15,325			31°,683

Die Anzahl der durch die Ausdehnung allein verschobenen Fransen würde für diesen Temperatur-Ueberschufs 31°,68 seyn:

$$f'_5 = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 14{,}245.$$

Der Versuch gab:

$$f'_5 = 15{,}325$$

d. h. einen Ueberschufs von 1',08, woraus sich, wie vorhin, für den Anwuchs des Indexes ergiebt:

$(n'-n)_t = 0{,}0000316$ für eine Erhöhung von 31°,68
$(n'-n)_{100} = 0{,}0000997$ » » » » 100

und für die Veränderung der Lichtgeschwindigkeit

$$100\beta = -0{,}000065.$$

Der von dieser Platte gegebene Gangunterschied ist

$$F = \frac{2nE}{\lambda} = 52205 \text{ Undulationen.}$$

Der Anwuchs des Indexes ist noch kleiner wie der vorhergehende; er erreicht nicht $\frac{2}{3}$ desselben; indefs und trotz der Unsicherheit hinsichtlich des genauen Werthes von α scheint der Anwuchs ganz sicher zu seyn.

Ich mufs bemerken, dafs die Zahl 52205, welche den Gangunterschied der beiden interferirenden Strahlen vorstellt, die beträchtlichste ist von denen, die noch wohl erkennbare und permanente, obwohl schon etwas blasse Fransen geben. In der That, mag nun das angewandte Licht noch nicht hinlänglich rein seyn, oder, was mir wahrscheinlicher erscheint, mag die Zahl der Wellen, welche regelmäfsig ohne Störung ihrer Bewegung auf einander folgen, nicht viel über die erwähnte Zahl hinausgehen: immer ist es diese Gränze, jenseits welcher die Fransen kaum anders als auf sehr kurze Augenblicke sichtbar sind, wie ich mit einem anderen Glase von etwas über 12 Millim. Dicke beobachtet habe.

Allein es zeigt sich aufserdem bei diesen Phänomenen eine merkwürdige Eigenthümlichkeit, welche ich hier nur andeuten will, um ihre Wichtigkeit hervorzuheben, nämlich die aufserordentliche Festigkeit in der Lage der durch so grofse Gangunterschiede erzeugten Fransen, sobald die Temperatur des Glases stationär geworden. In der That haben die Fransen eine Gröfse und Schärfe, dafs es leicht ist, eine Verschiebung von $\frac{1}{20}$ ihrer Breite auf den ersten Blick zu erkennen; allein eine solche Verschiebung findet sicher nicht statt. Ueberdiefs kann die Flamme erschüttert, vergröfsert oder verringert werden, sogar die Lampe ersetzt werden durch andere Lampen, in denen andere Substanzen verbrennen und andere Natronverbindungen dampfförmig der Flamme beitreten, ohne dafs dadurch die Unveränderlichkeit der Fransen gestört wird. Daraus ergiebt sich unmittelbar die Folgerung, dafs die Wellenlänge dieses Lichts als unveränderlich betrachtet werden mufs. Denn da der Gangunterschied 50000 Undulationen beträgt, so braucht man nur eine Veränderung von $\frac{1}{10000000}$ in jeder Wellenlänge vorauszusetzen, um in dem Gangunterschied eine Veränderung von $\frac{1}{20}$ Franse hervorzubringen. Diese so zu sagen absolute Festigkeit in der Wellenlänge eines unter jedem Umstande leicht zu beobachtenden Lichts kann nicht ermangeln mehre wichtige Anwendungen zu finden, welche

sich leicht darbieten, auf welche ich aber hier nicht näher eingehen kann, ohne mich von meinem Gegenstande zu entfernen.

3. Kronglas (Zinkglas von Maës), Platte No. 10.

Dicke . . . . . $E = 8^{mm},197$
Dichtigkeit . . . . . $\Delta = 2{,}626$
Index für das Licht D . . . . . $n = 1{,}5204$
Der Ausdehnungscoëfficient schien etwas schwächer als der der vorhergehenden Gläser zu seyn . . . . . $\alpha = 0{,}0000085$

	Anzahl der verschobenen Fransen durch		Werth einer Franse f_2 in Centigraden		Temperatur-Anwuchs in Centigraden
	Platte 10 $= f_{10}$	Platte 2 $= f_2$			
I	11,05	10,20	3°,005	(von 18° bis 49°)	30°,651
II	11,25	10,35	3 ,005		31 ,102
III	15,50	14,20	2 ,982	(von 18° bis 60°,5)	42 ,344
IV	15,25	14,00	2 ,982		41 ,748
Summe	53,05				145°,845
Mittel	13,26				36°,481

Die Anzahl der durch die Ausdehnung allein verschobenen Fransen beträgt für den Temperaturüberschufs 36°481.

$$f'_{10} = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 13',13.$$

Der Versuch gab:

$$f_{10} = 13',26$$

d. h. den sehr kleinen Ueberschufs 0',13, welcher ganz zu vernachlässigen seyn möchte, wenn man erwägt, mit welchem Fehler der Ausdehnungscoëfficient α behaftet seyn kann.

Es geht hieraus hervor, dafs der Brechungsindex unter diesem Umstande nicht auf sichere Weise variirt. Diefs Glas scheint also die merkwürdige Eigenschaft zu besitzen, dafs es in beinah constanter Weise auf das Licht einwirkt, ungeachtet der Temperaturveränderungen, die sein Volum und seine Dichtigkeit ändern.

Der Gangunterschied für diese Platte ist $F = 42331$ Undulationen.

4. Flufsspath, parallel den Spaltungsflächen geschnitten, Platte No. 4.

Dicke . . . . . $E = 5^{mm},6505$
Dichte, nach allgemeiner Annahme . . $\Delta = 3,2$
Brechungsindex für das Licht D, ward genau dem angenommenen Index gleich gefunden . . . . . $n = 1,435$
Ausdehnungscoëfficient nach H. Kopp . $\alpha = 0,0000207$

Nach mehren Vergleichen mit dem Glase, gemacht mit dem Sphärometer, würde diese Zahl 21 seyn 20,7.

	Anzahl der verschobenen Fransen durch: Flufsspathplatte No. 4 $= f_4$	Anzahl der verschobenen Fransen durch: Platte No. 2 $= f_2$	Werth einer Franse f_2 in Centigraden	Temperatur-Anwuchs in Centigraden
I	12,18	13,10	3°,0055 (von 12° bis 55°)	39°,372
II	13,50	14,50	3 ,0055	43 ,580
Summe	25,68			82°,952
Mittel	12,84			41°,48

Die Anzahl der durch die Ausdehnung allein verschobenen Fransen beträgt für den Temperaturanwuchs 41°48.

$$f'_4 = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 23',67.$$

Der Versuch gab nur:

$$f_4 = 12',84,$$

d. h. eine Differenz im Minus von 10',83.

Dieses von dem vorhergehenden abweichende Resultat läfst sich nur erklären durch die Annahme, dafs in dieser Substanz der Index eine sehr beträchtliche Verringerung durch den Effect der Temperatur-Erhöhung erleidet.

Der Werth der Veränderung des Indexes, berechnet wie vorhin nach der Formel (6), giebt in der That für den Ueberschufs 41°48 die negative Gröfse:

$$(n' - n)_t = \frac{(f - f')\lambda}{2E(1+\alpha t)} = -0,000564$$

und für den Ueberschufs 100°

$$(n' - n)_{,00} = - 0{,}00136$$

Der Coëfficient der Veränderung der Lichtgeschwindigkeit wird positiv und gleich

$$100\beta = 0{,}000949.$$

Der Gangunterschied oder die Ordnung der Fransen dieser Flufsspathplatte No. 4 wird gegeben durch die Zahl 27572 Undulationen.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Flufsspaths, einen mit steigender Temperatur abnehmenden Brechungsindex darzubieten, scheint mir auf so sichere Weise aus den Beobachtungen hervorzugehen, dafs ich es nicht für möglich halte sie in Zweifel zu ziehen; es ist ein Phänomen ähnlich dem bei Gasen und Flüssigkeiten; allein unter den in dieser Arbeit untersuchten starren Substanzen findet es sich allein beim Flufsspath. Bei allen übrigen ändert sich nämlich der Index entweder nicht in sicherer Weise oder er erleidet eine mehr oder weniger beträchtliche Zunahme durch den Einfluſs der Wärme.

5. Gemeines Flintglas, No. 3.

Dicke . . . . . $E = 5^{mm},068$

Dichte, gefunden . . . . . $\Delta = 3{,}584$

Brechungsindex gefunden . . . . . $n = 1{,}6112$

Ausdehnungscoëfficient fand sich durch mehre Vergleichungen mit dem Sphärometer = 0,94 von dem des Glases No. 2 . . . . . $\alpha = 0{,}0000081$

Nur eine einzige Bestimmung wurde in vollständiger Weise, aber mit der äufsersten Sorgfalt ausgeführt.

Zahl der verschobenen Fransen durch Flintglas No. 3 $= f_3$	Zahl der verschobenen Fransen durch Platte No. 2 $= f_2$	Werth einer Franse f_2 in Centigraden	Temperatur-Anwuchs in Centigraden
12,78	15',83	2°,991 (von 13°,4 bis 60°,75)	47°,35

Die Fransen, herrührend von der Ausdehnung, betragen für den Ueberschufs 47°35

$$f'_3 = \frac{2nEat}{\lambda} = 10',64.$$

Der Versuch gab:

$$f_3 = 12',78$$

d. h. einen Ueberschufs von 2',14.

Die Veränderung des Indexes, hier aus einer Zunahme bestehend, ist für die Erhöhung von 47°,35

$$(n' - n)_t = 0{,}000124$$

und für eine Erhöhung von 100°

$$(n' - n)_{100} = 0{,}00026.$$

Der Coëfficient der Veränderung der Geschwindigkeit ist dann negativ

$$100\beta = -0{,}000163.$$

Man sieht, dafs diese Substanz, obwohl lichtbrechender als alle vorhergehenden, einen stärkeren Anwuchs des Indexes zeigt, was veranlafste ein noch mehr brechendes Flintglas zu untersuchen.

6. Schweres Flintglas, Platte No. 9.

Dicke . . . . . $E = 8^{mm},7666$

Dichte, sehr grofs gefunden . . . . $\Delta = 4{,}14$

Brechungsindex gröfser als der Vorhergehende . . . . . $n = 1{,}682$

Ausdehnungscoëfficient, fand sich mit dem Sphärometer = 0,77 von dem des Glases No. 2 . . . . . $\alpha = 0{,}0000066.$

	Anzahl der verschobenen Fransen durch: Schweres Flintglas No. 9 $= f_9$	Platte No. 2 $= f_2$	Werth einer Franse f_2 in Centigraden	Temperatur-Anwuchs in Centigraden
I	12f,35	7,70	3°,012 (von 20° bis 43°)	23°,193
II	17 ,35	10,80	2 ,993 (von 20° bis 53°)	32 ,325
III	17 ,40	10,80	2 ,993 (von 20° bis 53°)	32 ,325
Summe	47 ,10			87 ,843
Mittel	15 ,70			29 ,281

Fransen herrührend von der Ausdehnung durch den Ueberschufs 29°28

$$f'_9 = \frac{2nE\alpha t}{\lambda} = 9',679.$$

Der Versuch gab:

$$f_9 = 15',70$$

oder einen Ueberschufs von 6',021.

Die sehr hervortretende Zunahme des Index ist hier für die Erwärmung 29°,28

$$(n' - n)_t = 0{,}000202$$

und für die Erwärmung 100°

$$(n' - n)_{100} = 0{,}000687.$$

Der Coëfficient der Geschwindigkeitsänderung wird:

$$100\beta = -0{,}000408.$$

Man sieht, die durch die Wärme veranlafsten Veränderungen sind beim schweren Flintglase noch gröfser, als bei dem gemeinen. Die Unsicherheitsursache, welche am meisten Einflufs auf die Resultate haben konnte, ist ohne Zweifel der für α angenommene Werth, welcher sich für die zum Versuch benutzte Platte nur angenähert erhalten liefs; wenn man indefs die gefundene Zahl mit den für gemeines und Krystallglas bekannten Coëfficienten vergleicht, so scheint die gefundene Zahl ziemlich wohl übereinzustimmen mit dem, was nach dem bekanntlich starken Bleigehalt dieses Glases voraus zu sehen war, da mit diesem Gehalt in der Regel eine schwache Ausdehnung verknüpft ist.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VIII. *Ueber W. Wundt's Theorie des binocularen Sehens;*
von Dr. Ewald Hering in Leipzig.

Im CXVI. Bande dieser Annalen S. 617 bis 626 hat W. Wundt Ansichten über das binoculare Sehen entwickelt, welche:

1) an auffallenden innern Widersprüchen leiden,
2) auf falschen Beobachtungen und
3) auf falschen Rechnungen beruhen.

Ich gebe kurz die Beweise.

Zunächst constatire ich, dafs Wundt S. 623 die Identitätslehre, die ich als bekannt voraussetze, für irrig erklärt: »*dafs wir sehr häufig mit nicht correspondirenden* (i. e. sog. identischen) *Netzhautstellen einfach sehen, das zeigen uns täglich die stereoskopischen Versuche.*« Dies ist ebenso wahr, als für die Identitätslehre unwesentlich. Wir können zwar beim Stereoskopiren mit Netzhautstellen, die nicht genau, sondern nur nahebei identische sind, einfach sehen, aber die Differenz der Netzhautbildlage darf eine gewisse, sehr enge Gränze nicht überschreiten. Durch diese Thatsache erhält also die Identitätslehre einen Zusatz, eine Erweiterung; im Wesentlichen aber wird sie nicht alterirt. Denn es steht nach wie vor fest, dafs wir mit irgend erheblich different gelegenen Netzhautstellen nicht einfach sehen können. Bei näherer Bekanntschaft mit der Sache überzeugt man sich aufserdem, dafs man mit solchen nahebei identischen Stellen nicht unter allen Umständen einfach sehen *mufs*, sondern nur unter günstigen Umständen einfach sehen *kann*[1]). Wenn man also hinreichend feine und passende Versuchsobjecte wählt und sich hinreichend geübt hat, so sieht man bei *völlig unbewegten* Augen auch da noch doppelt, wo ein Anderer einfach sieht, weil er im Fixiren

1) Vergl. hierüber auch den trefflichen Aufsatz F. Burckhardt's, diese Ann. Bd. CXII, 1861, S. 596.

und indirecten Sehen nicht hinreichend geübt ist oder Bilder benutzt, die viel zu complicirt sind und durch Perspective, Licht und Schatten usw. viel zu sehr das körperliche Bild erzwingen, als dafs es noch möglich wäre, die doppelten ebenen Bilder zu unterscheiden. Das Einfachsehen mit nicht ganz identischen Stellen ist also nur *facultativ*, während das Einfachsehen mit identischen Stellen ein obligatorisches ist [1]).

»*Es läfst sich ebenso mittelst des Stereoskops der Nachweis führen, dafs wir unter Umständen umgekehrt mit correspondirenden Netzhautstellen doppelt sehen können.*« Wheatstone, Vierordt, Nagel, Wundt haben dies allerdings beweisen zu können geglaubt; ich habe dagegen (l. c.) nachgewiesen, dafs die angeblichen Beweise sämmtlich auf Täuschung beruhen. Wundt meint, ob wir mit identischen Stellen doppelt oder mit nicht identischen einfach sehen, hänge nur davon ab, »*ob wir das Netzhautbild beider Augen in einer solchen Weise in den äufsern Raum projiciren, wie es einem räumlich ausgedehnten Objecte entspricht, oder ob wir irgendwie an dieser Projection gehindert werden.*« Zum »*schlagenden*« Beweise schlägt Wundt folgende Versuche vor:

»*Man erzeuge erstens in beiden Augen lineare Nachbilder, die etwas zu einander geneigt sind, beide aber nicht zu*

1) Doppelt kann man allerdings auch mit identischen Stellen insofern sehen, als unter Umständen das eine Bild *hinter* dem andern erscheinen kann, wobei sich also die Bilder nur der Richtung nach, nicht auch dem Orte nach decken. Die Farbenempfindung bleibt gleichwohl dabei immer eine einfache, wird nur abwechselnd bald auf das nähere, bald auf das fernere Bild bezogen, je nachdem die Conturen des erstesteren oder des letzteren eben stärker im Bewufstseyn sind. In dieser Weise kann man auch mit nur einer Netzhaut gleichsam doppelt sehen, wenn man z. B. vor ein Auge ein unter 45° zur Sehaxe geneigtes verticales Spiegelglas ohne Folie hält, so dafs sich die direct gesehenen und die gespiegelten Dinge auf denselben Stellen der Netzhaut abbilden. Vergl. das Nähere hierüber in meinen *Beiträgen zur Physiologie* insbesondere §§. 63 bis 71. Wundt behauptet jedoch weiterhin, man könne die Bilder identischer Stellen *nebeneinander* doppelt, d. h. also in verschiedener Sehrichtung sehen.

stark von der verticalen Richtung abweichen. Der Winkel, den die Nachbilder einschliefsen, verschwindet, die Nachbilder verschmelzen, wenn man die anfänglich der Angesichtsebene parallele Projectionsebene um ihre horizontale Axe um einen bestimmten Winkel dreht.« Diese Erwartung Wundt's bestätigt sich nicht, der Winkel verschwindet nie. Man erzeuge sich solche, durch den Punkt des directen Sehens (denn dies meint Wundt) gehende Nachbilder und achte natürlich darauf, dafs sie im Uebrigen auf hinreichend differenten Stellen liegen, d. h. nicht von vornherein verschmelzen; neigt man dann z. B. das Blatt Papier, welches Wundt »*Projectionsebene*« nennt, um seine horizontale Axe, so wird man den Winkel der beiden Nachbilder allerdings bis zu einer gewissen Gränze spitzer werden sehen, was selbstverständlich ist, wenn man bedenkt, dafs es sich hier nicht um eine »*Projection*«, sondern lediglich darum handelt, dafs sich das geneigte Papier perspectivisch verkürzt auf der Netzhaut abbildet, und dafs in Folge dessen das gekreuzte Nachbildpaar ebenfalls als ein perspectivisch verkürztes imponirt. Sieht man das Papier als ein geneigtes, gleicht sich also die perspectivische Verkürzung des Netzhautbildes im Anschauungsbilde wieder einigermafsen aus, so wird man auch die Nachbilder entsprechend geneigt, d. h. länger und demnach spitzwinkliger sehen, als zuvor. Dies hat aber seine engen Gränzen. Alle beliebigen Nachbilder können zwar einigermafsen verzerrt zur Erscheinung kommen, wenn man sie auf entsprechend geneigten Flächen zur Anschauung bringt, ein Kreis kann als Ellipse, eine Ellipse als Kreis, ein rechtwinkliges Kreuz als schiefwinkliges, ein stumpfer Winkel als spitzer erscheinen usw.: aber man weifs, dafs unser Vermögen das Netzhautbild anders zu sehen als es ist, nicht eben weit reicht, dafs uns zwei parallele Baumreihen zwar nicht stumpfwinklig, wie auf der Netzhaut, doch aber spitzwinklig zu convergiren scheinen und was dergl. alltägliche Beobachtungen mehr sind. So wenig man die Baumreihen jemals wirklich parallel sehen kann, so wenig kann man den Winkel der sich kreuzenden Nachbilder

jemals ganz verschwinden, d. h. also das doppelte Nachbild als ein einfaches sehen. Das Spitzerwerden des Winkels hat, wie ich vermuthe, Wundt verleitet, sein gänzliches Verschwinden zu hoffen. Dadurch dafs, wie bekannt, zeitweilig das eine Nachbild im Wettstreite der Sehfelder untergeht, wird sich Niemand täuschen lassen.

»*Man erzeuge zweitens in jedem Auge zwei verticale lineare Nachbilder, aber die horizontale Distanz der Nachbilder im einen Auge sey etwas gröfser als die im andern Auge. Projicirt man daher die Nachbilder auf eine zur Angesichtsebene parallele Fläche so, dafs die einen Nachbilder sich binocular decken, so decken die beiden andern sich nicht. Dreht man aber jetzt die Projectionsebene um ihre verticale Axe um einen bestimmten Winkel, so kommen auch die letzteren Nachbilder zur Deckung, das ganze subjective Bild wird einfach gesehen, tritt aber bei weiterer Drehung wieder im entgegengesetzten Sinne auseinander.*« Auch dies bestätigt sich nicht: liegen die Nachbilder von vornherein so different, dafs sie nicht von vornherein verschmelzen; so kann man die »*Projectionsebene*« drehen wie man will, ohne dafs sie jemals verschmelzen. Auch hier wird sich Niemand durch das periodische Verschwinden des einen Nachbildes irre machen lassen; man braucht ja nur einige Sekunden zu warten, um es wieder auftauchen zu sehen. Wenn Wundt sogar ins Specielle eingeht und erwartet, das Nachbild werde, nachdem es bei gewisser Stellung der »*Projectionsebene*« einfach geworden seyn, bei noch gröfserer Drehung derselben wieder im entgegengesetzten Sinne auseinander treten, so hätte er hinzufügen können, dafs man sich dann durch abwechselnden Schlufs des einen und andern Auges werde überzeugen können, ob man wirklich gleichseitige oder ungleichseitige Doppelbilder vor sich habe. Da jedoch die Beobachtung lehrt, dafs eine Verschmelzung überhaupt nicht eintritt, so kann jene Controle allerdings nicht zur Anwendung kommen.

»*In ähnlicher Weise kann man auch ein einfaches binocular erzeugtes Nachbild in zwei trennen, die sich im Fixa-*

tionspunkte unter einem Winkel kreuzen, wenn man es plötzlich auf eine Ebene projicirt, die zu der ursprünglichen Ebene des Nachbildes stark geneigt ist.« Stellt man den Versuch, selbstverständlich mit wirklich identisch gelegenen Nachbildern an, so sieht man sofort, dafs Wundt's Erwartung falsch ist. Alle diese von Wundt vorgeschlagenen *»subjectiven stereoskopischen«* Versuche basiren auf der sogenannten Projectionstheorie, die schon von Joh. Müller und später von Volkmann mit guten Gründen bekämpft wurde, aber immer von Neuem auftaucht[1]). Vom Standpunkte dieser ganz unhaltbaren Theorie war der Gedanke jener Versuche ein glücklicher: ergaben sie das, was Wundt von ihnen hoffte, so war die Identität hinreichend widerlegt. Stellt man aber die Versuche an, so ergiebt sich, wie gesagt, das Gegentheil von dem, was Wundt von ihnen erwartete.

»Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die Theorie der stereoskopischen Erscheinungen vollständig auf die Gesetze der perspectivischen Projection zurückzuführen ist. Auch an den Netzhautbildern stereoskopischer Conturen kann man, wenn man sich die Netzhäute übereinander gelegt denkt, unterscheiden eine Abweichung durch Winkelverschiebung und eine Abweichung durch lineare Verschiebung, welche letztere in diesem Falle immer eine horizontale Verschiebung ist. In beiden Fällen ist aus der Gröfse der Abweichung die Lage des vereinigten stereoskopischen Bildes zu bestimmen. Es sey für Winkelverschiebung π der Winkel, um welchen die Projectionsebene aus ihrer Anfangslage gedreht werden mufs, damit die stereoskopischen Conturen, von denen die eine um den Winkel m, die andere um den Winkel n von der Verticalen abweicht, zusammenfallen, so findet man $\angle\, \pi$ aus der Gleichung

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s\,(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n - (\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin $2g$ die Verbindungslinie der Augenmittelpunkte und

1) Eine ausführliche Widerlegung der Projectionstheorie habe ich l. c. §. 55 bis 62 gegeben.

s die geradlinige Entfernung der Projectionsebene bezeichnet. Diese Gleichung geht, wenn m = n ist, in folgende einfachere über:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s}{g \operatorname{tg} m} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Nebenbei bemerkt, geht die erste Gleichung, wenn $m = n$, nicht in die von Wundt gegebene, sondern in folgende Gleichung über:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s}{g \operatorname{tg} m - 1}$$

Dieser Rechnungsfehler, den Wundt schon früher wiederholt veröffentlicht hat [1]), ist übrigens gleichgültig, weil schon die erste Formel falsch ist und aufserdem, auch wenn sie richtig wäre, physiologisch nicht brauchbar seyn würde; denn ihre erwartete Brauchbarkeit beruht auf den eben kritisirten »*subjectiven stereoskopischen Versuchen.*«

Wundt hat unter *m* und *n* die Winkel verstanden, welche z. B. die Nachbilder mit der Verticalen einschliefsen, nachdem sie bereits auf eine »*der Angesichtsebene parallele Projectionsebene projicirt*« sind [2]); die Formel mufste demnach, vorausgesetzt dafs die Netzhautbilder beiderseits durch den Punkt des directen Sehens gehen, dafs die Sehaxen symmetrisch convergiren, und dafs die Visirebene mit der »Angesichtsebene« einen rechten Winkel macht, folgendermafsen lauten:

1) Heidelberger Jahrbücher 1861, III, und Zeitschrift für rat. Medicin III. Reihe, IV. Band, S. 239.

2) Aus einer Stelle seiner Beiträge zur Theorie der Sinneswahrnehmung (Zeitschrift f. rationelle Medicin, III. Reihe, IV. Bd., S. 239) geht hervor, dafs Wundt die Winkel *m* und *n* so verstanden wissen will. An demselben Orte S. 242 hat Wundt genau dieselbe oben citirte Formel (1) angegeben, dabei aber unter *m* und *n* die Complementarwinkel derjenigen Winkel verstanden, die er in unserem Falle so bezeichnet. Selbstverständlich kann die Formel nicht für beide Fälle dieselbe seyn; falsch ist sie im einen wie im andern Falle. Für $m = n$ gab Wundt in seinen eben citirten Beiträgen gleichfalls dieselbe Formel (2) und hier, also bei der erwähnten andern Bedeutung des Winkels *m*, ist diese Formel allerdings richtig.

$\text{tg}\,\pi = \frac{s(\text{tg}\,m + \text{tg}\,n)}{2g}$, oder wenn $m = n$, $\text{tg}\,n = \frac{s\,\text{tg}\,m}{g}$,

worin g die halbe Grundlinie und s den Abstand des Fixationspunktes von derselben bedeutet. Keinenfalls also erhalten wir Wundt's Formeln. Da es sich lediglich um Projection von einer Ebene (»*der zur Gesichtsebene parallelen Projectionsebene*«) auf die andere (die geneigte »*Projectionsebene*«) mittelst der Richtungslinien handelt, so ist die Rechnung leicht zu controliren. Die von Wundt für »*horizontale Verschiebung*« gegebene Formel ist für symmetrische Convergenz der Sehaxenrichtung richtig. Uebrigens ist trotzdem auch diese Formel unbrauchbar.

Stellt man sich jetzt einmal auf den Standpunkt Wundt's und nimmt an, seine Versuche hätten wirklich seine Projectionshypothese bewiesen, so mufs man darüber befremdet seyn, dafs Wundt der Meinung ist, die »*Drehung der Augen um die Sehaxe*« sey für die räumliche Auslegung der Netzhautbilder (nicht der Nachbilder) für Einfach- und Doppelsehen von irgend welcher Bedeutung; noch mehr befremdet seyn, nicht darüber, dafs Wundt überhaupt einen Horopter der correspondirenden Netzhautpunkte berechnet, (denn das konnte er ja thun; wenngleich der Horopter keinen Sinn hat, sobald man die Identität aufgiebt), aber darüber, dafs er das Einfach- und Doppelsehen zum Kriterium davon macht, ob ein Aufsenpunkt im Horopter liege oder nicht. Wenn es lediglich von der Lage der »*Projectionsebene*« abhängt, ob man nicht identische Bilder einfach, oder identische doppelt sieht, wie kann das Einfacherscheinen eines Aufsenpunktes Beweis dafür seyn, dafs der Punkt im Horopter liegt, d. h. dafs er sich auf identischen Stellen abbildet? Wie kann man zwei Ansichten, die sich gegenseitig entschieden ausschliefsen, gleichzeitig vertreten?

Was zuerst die »*Drehungen der Augen um die Sehaxe*« betrifft, so ist allerdings, insbesondere von Meifsner, nachgewiesen worden, dafs nicht bei allen, sondern nur bei ganz bestimmten Stellungen (Meifsner's Primär- und Secundärstellungen) identische Meridiane in der Ebene der beiden

Sehaxen d. i. in der Visirebene liegen. Man hat die bei Primär- und Secundärstellung in der Visirebene gelegenen identischen Meridiane die horizontalen Trennungslinien genannt und die zu gleicher Zeit senkrecht auf denselben stehenden Meridiane als verticale Trennungslinien bezeichnet; Wundt nennt letztere die »*verticalen Meridiane*«. Gehen die Augen nun z. B. aus der Primärstellung in gewisse andere (z. B. Tertiärstellungen Meifsner's) über, so verlassen die horizontalen Trennungslinien die jeweilige Visirebene, sind zu selbiger geneigt, und die »*verticalen Meridiane*« stehen nicht mehr vertical zur Visirebene. Was geht diefs aber das binoculare Sehen an, wenn es keine Identität giebt? Dann existiren doch offenbar auch keine identischen Meridiane. Für Wundt's Projectionshypothese ist es gleichgültig, ob bei Tertiärstellung differente oder identische Meridiane in der Visirebene liegen, bleiben doch die Projectionslinien der in der Visirebene liegenden Meridiane unter allen Umständen in dieser Ebene. Schneiden sich je zwei, demselben Aufsenpunkte entsprechende Projectionslinien auf der »*Projectionsebene*«, so sieht man nach Wundt einfach, schneiden sie sich davor oder dahinter, so sieht man doppelt. Ob die beiden Projectionslinien zu identischen Punkten gehören oder nicht, ist dabei ganz unwesentlich. Es hat also für Wundt's Projectionshypothese keinen Sinn, wenn er die »Axendrehung« der Augen beim Binocularsehen mit einrechnet, er müfste denn eine Hülfshypothese machen und sagen, die »*Axendrehung*« komme gleichsam nicht zum Bewufstseyn, und es werde trotz derselben so fort projicirt, als wenn gar keine »*Axendrehung*« erfolgt wäre. Wundt hat dies aber nicht ausgesprochen und da er S. 626 angiebt »*dafs Drehungen des Auges im Betrag von ungefähr einer Winkelminute noch durch die Muskelempfindung können unterschieden werden*«, so ist der Analogie nach zu erwarten, dafs er auch für die »*Axendrehungen*« eine feine Muskelempfindlichkeit wird annehmen müssen. Ob dieselbe in Wirklichkeit existire, ist eine andere Frage.

Wundt giebt zuerst an, »*dafs bei allen Richtungen der Sehaxe nach oben und innen sowie nach unten und aufsen der obere Theil des verticalen Meridians nach innen (gegen die Nase) gedreht ist, während bei allen Richtungen der Sehaxe nach oben und aufsen, sowie nach unten und innen, der obere Theil des verticalen Meridians nach aufsen (gegen die Schläfe) gedreht ist*«, und auf derselben Seite sagt er dann, dafs bei symmetrischer Convergenzstellung nach oben, wobei also beide Sehaxen nach oben und innen gerichtet sind [1]), die »*verticalen Meridiane*« beider Netzhäute in ihren »*Projectionen*« auf eine zur Halbirungslinie des Convergenzwinkels senkrechte Ebene nach *aufsen* geneigt seyen, während bei Convergenzstellungen mit Neigung der Visirebene von mehr als 50° unter den Horizont, wenn also die Sehaxen nach unten und innen gerichtet sind, jene Meridianprojectionen nach *innen* geneigt seyn sollen: beidenfalls also das gerade Gegentheil von den erst gemachten Angaben; denn ob man sagt, die Meridiane selbst seyen mit dem obern Ende nach aufsen geneigt, oder ihre »Projectionen« auf der angegebenen Ebene, das ist offenbar gleichgültig. Der Neigungswinkel des Meridians zur Visirebene wird allerdings ein etwas anderer seyn, als der Neigungswinkel seiner »*Projection*«, aber die *Richtung* der Neigung ist hier wie dort unter allen Umständen dieselbe. Wundt sagt sogar: »*In einer Reihe von Convergenzstellungen bei einer Neigung der Visirebene zwischen* 40 *und* 50° *unter dem Horizont, wird die Winkelabweichung durch die Projection auf die* (erwähnte) *gemeinsame Sehebene aufgehoben.*« Dabei sind also die Sehaxen nach unten und innen gerichtet und die verticalen Meridiane, der ersten Angabe nach, mit dem obern Ende nach Aufsen gedreht, d. h. sie divergiren nach oben, ihre im Punkte des directen Sehens errichteten Tangenten liegen nicht mehr parallel der Ebene,

1) Dafs die Neigung der verticalen Trennungslinie (»*Meridian*«) des einen Auges unabhängig ist von der jeweiligen Stellung des andern Auges wird allgemein und auch von Wundt angenommen (vergl. Wundt's oben citirte Beiträge.)

welche den Kopf in symmetrische Hälften theilt. Projicirt man diese zur Visirebene geneigten Meridiane (mittelst der Richtungslinien) auf eine zur Halbirungslinie des Convergenzwinkels senkrechte Ebene, so müssen auch ihre »Projectionen« zur Visirebene geneigt seyn, wenngleich unter etwas anderem Winkel; von einem Verschwinden der Winkelabweichung in Folge der Projection kann hier nicht die Rede seyn. Wundt hat sich also hier in Widersprüche nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit den einfachsten Gesetzen der geometrischen Projection verwickelt.

Wundt spricht sodann von einem Horopter der »*Linear-*« und einem solchen der »*Winkelverschiebung*«. Den ersteren findet er, indem er vorläufig die bei gewissen Augenstellungen eintretenden Neigungen der Trennungslinien zur Visirebene vernachlässigt und nur darnach fragt, welche Aufsenpunkte sich auf identischen Stellen abbilden, falls die horizontalen Trennungslinien in der Visirebene, die verticalen »Meridiane« wirklich vertical zur Visirebene liegen. Er recapitulirt dann als Horopter der linearen Verschiebung den zuerst von A. Prévost für diesen Fall vollständig und richtig berechneten Horopter. Unter »*Horopter der Winkelverschiebung*« versteht Wundt den Inbegriff der Aufsenpunkte, welche sich in beiden Augen auf correspondirenden Meridianen abbilden, den Inbegriff solcher Punkte, »*in Bezug auf welche keine Winkelverschiebung der Netzhautbilder vorhanden ist.*« Die Gesammtheit dieser Aufsenpunkte wird gefunden, wenn man durch jeden beliebigen Meridian und durch den Kreuzungspunkt der Richtungslinien je eine Ebene legt (»Richtungsebene« von Recklinghausen) und dieselbe so weit in den Aufsenraum hinaus verlängert, bis sie sich mit der entsprechenden Ebene des identischen Meridians des andern Auges durchschneidet. Alle Punkte einer solchen Durchschnittslinie werden sich auf identischen Meridianen (jedoch nicht nothwendig auch auf identischen Punkten dieser Meridiane) abbilden müssen, und die Gesammtheit dieser Durchschnittslinien wird eine irgendwie gestaltete Fläche seyn müssen, welche also den

»*Horopter der Winkelverschiebung*« darstellt. Schon v. Recklinghausen hat bei anderer Gelegenheit[1]) diese Fläche für Secundär- und Tertiärstellung bestimmt. Es ergab sich, dafs, wenn die Trennungslinien bei symmetrischer Convergenz der Sehaxen symmetrisch zur Visirebene geneigt sind (Tertiärstellung), jene Fläche der Durchschnittslinien identischer Richtungsebenen der Mantel eines schiefen Doppelkegels ist, dessen Spitze im fixirten Punkte liegt. Der Mantel des nach dem Gesichte sich ausbreitenden Kegels schneidet die Ebene, welche in den Kreuzungspunkten der Richtungslinien senkrecht durch die Visirebene geht, in einer Ellipse, die durch die beiden Kreuzungspunkte und durch die beiden Punkte bestimmt ist, in welchen die beiden Durchschnittslinien der Richtungsebenen der verticalen und horizontalen Trennungslinien die erwähnte Verticalebene durchschneiden. Die Ellipse ist also leicht zu finden: sie wird *ceteris paribus* um so gröfser und der Kegel entsprechend niedriger, je geringer die Neigung der verticalen (und horizontalen) Trennungslinien gegeneinander wird, bis endlich, wenn die verticalen Trennungslinien beide vertical zur Visirebene stehen, die Ellipse unendlich grofs und der Kegelmantel eine Ebene wird die im fixirten Punkte auf der Halbirungslinie des Convergenzwinkels senkrecht steht. Wundt dagegen findet durch eine Verrechnung (über welche seine oben citirten Beiträge zu vergleichen sind) als »*Horopter der Winkelverschiebung zwei Ebenen, die sich in einer mittlen geneigten Linie scheiden*«, und wenn die Winkelabweichung der Trennungslinien null wird, mit der oben erwähnten, im fixirten Punkte stehenden Verticalebene zusammenfallen. Letzteres ist, wie gesagt und wie schon v. Recklinghausen angab, richtig; Ersteres ist entschieden falsch. Aus diesem Irrthum resultirt dann weiter die sonderbare Gestalt des Wundt'schen »*totalen Horopters*«. Für symmetrische Convergenzstellungen mit vorhandener »*Winkelabweichung*« (Tertiärstellung) findet Wundt als Horopter eine durch den Fixationspunkt gehende in der

1) Netzhautfunctionen, Archiv f. Ophthalmol. V, Bd. II, Abth. S. 148.

Medianebene[1]) gelegene Gerade, deren Neigungswinkel mit der Visirebene nach Gröfse und Richtung durch die »*Winkelabweichung*« bestimmt ist, (d. i. also die wirklich vorhandene und zuerst von Meifsner empirisch bestimmte Horopterlinie der Tertiärstellungen) und aufserdem zwei symmetrisch rechts und links von dieser Linie in der Visirebene gelegene Punkte.

Letzterer Zusatz ist falsch, bedarf aber keiner Widerlegung, da es sich von selbst versteht, dafs bei solcher Augenstellung jeder seitlich in der Visirebene gelegene Punkt im einen Auge oberhalb, im andern unterhalb der horizontalen Trennungslinie, also auf nichtidentischen Quadranten der Netzhaut abgebildet werden mufs. Für alle unsymmetrischen Convergenzstellungen soll sich der »*totale*« Horopter nach Wundt auf den fixirten Punkt und zwei rechts und links von demselben symmetrisch gelegene Punkte reduciren. Von diesen letzteren Punkten kann hier ebenso wenig die Rede seyn; und was den wirklichen Horopter dieser Augenstellungen betrifft, so besteht er nicht, wie u. A. Meifsner angab, allein in dem fixirten Punkte, sondern in einer durch den Fixationspunkt gehenden Curve doppelter Krümmung[2]), vorausgesetzt, dafs nichtidentische Meridiane in der Visirebene liegen.

Ich komme schliefslich zu den Versuchen, die Wundt anstellte, um seinen theoretisch gefundenen Horopter empirisch zu bestätigen. Als Wundt den Horopter, für den ja doch die Identität *conditio sine qua non* ist, berechnete, konnte man meinen, er habe sich nur einmal vorübergehend auf den Standpunkt der Identitätslehre versetzt: nun er aber gar das Einfach- oder Doppelsehen eines Aufsenpunktes zur Bestätigung des berechneten Horopters benutzt, während er doch behauptet, Einfach- und Doppelsehen hänge gar nicht von den identischen oder differenten Lagen der Netzhautbilder, sondern lediglich davon ab, ob die »*Projection*«

1) Medianebene ist die Ebene, welche den Kopf in symmetrische Hälften theilt.

2) Vergl. hierüber meine Beitr. zur Physiol. III. Heft, §. 82.

gerade bis zum Durchschnittspunkte der Projectionslinien erfolgt, oder aber davor stehen bleibt oder darüber hinausschiefst: nun fragt man in der That, wie es möglich ist, zwei so entgegengesetzte Behauptungen in derselben Abhandlung zu vereinigen. Hinter dieser Dissonanz tritt der Umstand ganz in den Hintergrund, dafs die von Wundt zur empirischen Bestätigung des ihm eignen Theiles des Horopters vorgeschlagenen Versuche sich sämmtlich nicht bewähren. Eine feine, in horizontaler Visirebene und senkrecht zur Medianebene liegende, in ihrem Mittelpunkte fixirte Nadel, erscheint bei Tertiärstellung bekanntlich in sich kreuzenden Doppelbildern. Nach Wundt fallen die Doppelbilder zusammen, ihr Kreuzungswinkel verschwindet, »*wenn man die Nadel um ihre verticale Axe dreht*«, und zwar »*verschwindet der Winkel, gleichgültig, ob man nach der einen oder nach der andern Richtung die Drehung vornimmt.*« Dies ist allerdings richtig, sobald die Nadel genau oder annähernd in den wirklichen Horopter der Winkelverschiebung, d. h. in den oben erwähnten Kegelmantel zu liegen kommt; da aber dieser Kegelmantel von der Visirebene in den Gesichtslinien durchschnitten wird, so mufs die Nadel, falls sie in der Visirebene bleiben soll, genau oder annähernd in eine Gesichtslinie zu liegen kommen, kann also von dem entsprechenden Auge nur in sehr bedeutender oder totaler Verkürzung, d. h. so zu sagen punktförmig mit starken Zerstreuungskreisen gesehen werden. Wundt's angebliche Ebenen des Horopters der Winkelverschiebung schliefsen aber mit der Medianebene einen viel gröfseren Winkel als die Gesichtslinie ein, so dafs also für die Nadel nur eine geringe Drehung nöthig ist, um in eine dieser Ebenen zu gelangen. Nach solchen kleinen Drehungen sind jedoch die Doppelbilder bei irgend erheblicher Tertiärstellung noch ganz auffällig und es ergiebt sich daher, dafs Wundt's Vermuthung irrig war. Wer den Versuch wiederholen will, bediene sich eines nahen festen Fixationspunktes und eines feinen schwarzen Fadens, wähle einen einförmigen, abstechenden Hintergrund, stelle die Vi-

sirebene horizontal, neige den Kopf um so weit vorwärts oder rückwärts, dafs der Fixationspunkt noch ohne Mühe festgehalten werden kann, und achte endlich ganz besonders darauf, dafs der Faden stets horizontal, d. h. in der Visirebene bleibe. Aufserhalb der Visirebene wird der Versuch immer schwieriger, doch kann man auch da noch sehen, dafs der Faden wenigstens annähernd in den erwähnten Kegelmantel zu liegen kommen mufs, wenn seine Doppelbilder sich decken sollen; sehr zweckmäfsig ist es dann, die Meifsner'sche Methode anzuwenden, d. h. den Faden ein wenig vor oder hinter den Fixationspunkt zu bringen und aus dem scheinbaren Parallelismus der Doppelbilder zu schliefsen, dafs der Faden der Kegelfläche annähernd parallel laufe. Dafs Wundt's »*Horopterebenen der Winkelverschiebung*« nicht existiren, erkennt man dabei sehr bald.

»*Man mache auf ein Papier horizontal neben einander zwei feine Punkte und fixire den einen derselben. Es erscheint dann der andere Punkt in Doppelbildern, die schräg übereinander gelegen sind. Man drehe jetzt das Papier etwas um eine durch den fixirten Punkt gehende verticale Axe und so dafs die Doppelbilder sich dem Angesicht nähern. Es verrücken sich dann zunächst nach einer sehr geringen Drehung die Doppelbilder so, dafs sie gerade über einander liegen* (*der Punkt befindet sich dann im Horopter der linearen Verschiebung,*) *bei weiter gehender Drehung des Papiers stellen sich die Doppelbilder nach der andern Seite über einander* (dieses Alles ist richtig), *bis endlich eine Stelle erreicht ist, wo die Doppelbilder gerade neben einander gelegen sind* (*jetzt befindet sich der Punkt im Horopter der Winkelverschiebung.*)« Stellt man den Versuch an, so ergiebt sich, dafs, wenn der indirect gesehene Punkt genau in der Visirebene bleibt, seine Doppelbilder nie genau *neben* einander d. h. nie alle drei Punkte (das einfache Bild des fixirten und die beiden Bilder des seitlichen) in einer Linie liegen, dafs dies aber der Fall ist, wenn man den seitlichen Punkt etwas gesenkt (beziehentlich gehoben) hat, so dafs er in den erwähnten Kegelmantel zu liegen kommt; bewahrt

man dagegen den seitlichen Punkt streng in der Visirebene, was freilich eine umständlichere Controle erfordert, so erscheint das, nach dem fixirten Punkt hin gelegene innere Doppelbild stets höher (beziehentlich tiefer) als das äufsere, nähert sich aber immer mehr dem fixirten Punkte und gleichzeitig der Verbindungslinie zwischen dem Bilde des Fixationspunktes und dem äufsern Doppelbilde, bis es endlich mit dem fixirten Punkte zusammenfällt, sobald der seitliche Punkt nahebei oder genau in die Gesichtslinie des entsprechenden Auges tritt; dabei wird dann diesem Auge der Fixationspunkt durch den seitlichen Punkt verdeckt, was freilich nur zu beobachten ist, wenn man nicht mit Punkten auf einer Ebene, sondern z. B. mit sehr kleinen Wachskügelchen auf Nadelspitzen experimentirt.

»*Variirt man die Distanz der zwei Punkte, so bemerkt man, dafs die Entfernung der gerade neben einander liegenden Doppelbilder mit dem Weiterrücken des indirect gesehenen Punktes immer mehr abnimmt und sich einer Gränze nähert, wo die Doppelbilder sich decken, d. h. der Gränze, wo der indirect gesehene Punkt in den seitlichen Punkt des totalen Horopters zu liegen kommt.*« Vergröfsert man die Distanz der Punkte, so weichen die neben einander erscheinenden Doppelbilder auseinander; verkleinert man jene Distanz, so nähern sie sich einander, bis endlich der seitliche Punkt den fixirten fast oder wirklich berührt, so dafs alle drei Bilder zusammenfallen. Aufserdem kommt ein Zusammenfallen der Doppelbilder nicht vor; man sieht stets *beide* Bilder, so lange nicht eins eben im Widerstreite der Sehfelder vorübergehend verschwindet oder eins auf den blinden Fleck zu liegen kommt. Dies ist so leicht zu constatiren, dafs ein Weiteres überflüssig ist. Wundt hat sich also auch hier geirrt.

»*Man zeichne eine feine Linie auf ein Papier und halte dieselbe horizontal vor die Augen, indem man ihren Mittelpunkt bei starker Convergenz fixirt. Die Linie erscheint in Doppelbildern, welche im fixirten Punkte unter einem spitzen Winkel sich kreuzen. Man biege jetzt die Ränder des Pa-*

piers gegen das Angesicht zu, so dafs die beobachtete Linie einen Kreis bildet, dessen Radius man allmählich kleiner macht. Es fangen dann die vorher geraden Doppelbilder an sich gegen einander zu krümmen, und endlich durchschneiden sie sich in zwei symmetrisch gelegenen Punkten rechts und links vom Fixationspunkt. Hat man dem Papier die geeignete Krümmung gegeben, so ist die Krümmung der beiden Doppelbilder vollkommen regelmäfsig, und die Durchschnittspunkte sind identische Punkte der Linie.« Wundt hat an einem andern Orte (siehe Wundt's Beiträge l. c. S. 226) sogar eine Zeichnung von dem entworfen, was er hier beschreibt. Giebt man der Linie eine solche Krümmung, dafs sie in den Müller'schen Horopterkreis zu liegen kommt, in welchem nach Wundt's theoretischen Ableitungen und nach seiner ausdrücklichen Angabe (Beiträge l. c. S. 221) die beiden seitlichen Punkte seines »*totalen*« Horopters liegen sollen, so divergiren die Doppelbilder der Kreislinie bei Tertiärstellung stetig nach beiden Seiten bis an die Gränzen des Sehfeldes. Stellt man den Versuch ohne alle Vorsicht an, legt man die Linie nicht in die Visirebene und krümmt man sie zugleich anders, z. B. stärker als die Horopterlinie gekrümmt ist, so kann man sehr Verschiedenes sehen, und unter Umständen auch etwas, was entfernt an die von Wundt gegebene Abbildung erinnert; dabei durchschneiden sich denn zwar die Doppelbilder aufser im fixirten Punkte auch noch in seitlichen Punkten, selbstverständlich aber mit Punkten, die zwei *verschiedenen* Punkten der Beobachtungslinie entsprechen.

Nach Alledem läfst sich die Kritik der Wundt'schen Abhandlung dahin zusammenfassen, dafs in derselben das Richtige alt, alles Neue aber falsch ist.

Leipzig im April 1863.

IX. *Ueber die Wärme-Entwicklung an den Polen einer Volta'schen Batterie während des Durchgangs leuchtender Entladungen durch Luft oder ein Vacuum; von Hrn. John P. Gassiot.*

(Aus d. *Proceedings of the Roy. Society, Vol. XI. p.* 329.)

1. Wenn die Poldräbte einer vielzelligen Volta'schen Batterie in Contact mit einander gesetzt werden, so ist dieselbe geschlossen, und wenn man sie nun von einander trennt, entsteht die gewöhnliche Licht- oder Bogen-Entladung, wobei die Länge des Bogens von der Anzahl der Batterie-Zellen abhängt. Wenn die leuchtende Entladung ein Paar Sekunden dauert, wird der positive Pol oder die Anode rothglühend und zuletzt geschmolzen, während der negative Pol verhältnifsmäfsig kalt bleibt. Dieser Versuch wurde zuerst von mir im *Philosophical Magazine, Dec.* 1838, *p.* 436 beschrieben [1]). In derselben Zeitschrift, *Juni* 1840, *p.* 478 sprach Hr. Grove die Vermuthung aus, dafs dieser Effect »herrühren möchte von dem interponirten Medium, und dafs, wenn zwischen dem Zustand der Volta'schen Elektroden in elastischen Medien und dem in Elektrolyten eine Analogie vorhanden wäre, folgen würde, dafs die chemische Action in atmosphärischer Luft an der positiven Elektrode kräftiger als an der negativen wäre, und dafs, wenn die chemische Action kräftiger wäre, es die Wärme nothwendig auch seyn müfste.«

2. Es ist mir nicht bekannt, dafs seit der Zeit irgend eine andre Erklärung über die Erwärmung des positiven Pols der Volta'schen Batterie veröffentlicht worden sey. Hr. Grove gab die seinige als eine Vermuthung; allein, da es gleichgültig ist, ob man einen der Pole oder beide von Kupfer, Aluminium, Platin oder sonst einem Metall oder von Coke nimmt, und dennoch immer der positive Pol der heifsere bleibt, so kann das Phänomen nicht aus

1) Siehe d. Ann. Bd. XLVI, S. 330. P.

einer Oxydation entspringen, sondern mufs von einer noch nicht erklärten Wirkung der Volta'schen Batterie herrühren.

3. In der Baker'schen Vorlesung von 1858 habe ich angegeben, dafs, wenn man eine Inductionsrolle zwischen dünnen Platindrähten in Luft oder im Vacuo entladet, der negative rothglühend und, bei fortgesetzter Entladung, geschmolzen wird. Diese Erhitzung des negativen Poldrahts, sobald die Drähte dünn sind, findet immer statt, wie lang auch die Entladungsstrecke seyn mag.

4. Dafs diese Erhitzung des negativen Pols bei der Entladung einer Inductionsrolle in inniger Beziehung stehe zur Erhitzung des positiven Pols einer Volta'schen Batterie, war sehr wahrscheinlich; allein, warum in dem einen Fall die Hitze an dem negativen Pol und in dem andern an dem positiven Pol entwickelt wird, schien ungewöhnlich und einer nähern Untersuchung werth. Das Resultat der hierüber angestellten Versuche bildet den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung.

5. Nach Bestätigung der Thatsache, dafs die Erhitzung des negativen Pols der Inductionsrolle immer erhalten wird sowohl im Kohlensäure-Vacuum, und in verdünnten Gasen als in Luft, sobald nur der Poldraht dünn ist, aber nicht wenn er dick ist, schritt ich dazu, die im Vacuo bewirkten leuchtenden Entladungen meiner Wasserbatterie und einer Salpetersäure-Batterie von 400 isolirten Zellen mit gröfserer Genauigkeit als es früher von mir geschehen [1]) auf ihre Natur und ihren Charakter zu untersuchen. Zu dem Ende construirte ich verschiedene Vacuum-Röhren, etwa 3 Zoll lang und 1 Zoll im Durchmesser, jede versehen mit zwei Metall- oder Kohlenkügelchen von etwa $\frac{1}{8}$ Zoll im Durchmesser, die ungefähr einen Zoll auseinander an hermetisch eingesiegelten Platindrähten befestigt waren (Fig. 7 Taf. II). Jeder Draht war bis zum Kügelchen herab durch eine Glasröhre geschützt, und das Vacuum wurde durch Absorption von Kohlensäure mittelst Aetzkali erhalten, wie in meinen früheren Mittheilungen beschrieben ist.

1) *Proceedings*, 15. *Mai* 1860.

6. In diesen Röhren bieten die Entladungen einer Inductionsrolle oder meiner Wasserbatterie nahezu denselben Anblick dar d. h. ein helles Licht rings um die negative Kugel, gewöhnlich ohne (Fig. 8 Taf. II), aber zuweilen mit einer zarten geschichteten Entladung aus der positiven. (Fig. 9.)

7. Wenn die Vacuum-Röhre in die Salpetersäure-Batterie von 400 isolirten Zellen eingeschaltet wird, zeigt die Entladung zuerst immer die in Fig. 8 abgebildete Form. Diese Entladung, so gut wie die der Inductionsrolle und der Wasserbatterie, erwies sich bei Untersuchung sehr wahrnehmbar intermittirend und gewöhnlich bleibt sie es einige Zeit nach der Schliefsung der Kette. So wie die Wirkung der Batterie steigt, *wächst das die negative Kugel umgebende Glimmlicht allmählich an Gröfse,* und nach wenigen Sekunden wird die Kugel rothglühend. Dieses Resultat erhielt ich wiederholentlich, und zwei Mal als Röhren mit Aluminiumkugeln von $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser eingeschaltet waren, tropfte die negative Kugel in geschmolzenem Zustande von dem Drahte ab, während die positive ihren ursprünglichen Metallglanz behielt (Fig. 10).

8. Die vorherstehenden Versuche, weit entfernt mir in der Erklärung der Erhitzung des positiven Pols der Batterie behülflich zu seyn, machten vielmehr die Untersuchung verwickelt. Denn die Erfahrung zeigte nun, dafs in den Kohlensäure-Vacuis die Hitze immer am negativen Pol erregt wird, die Entladung mag die einer Volta'schen Batterie oder die einer Inductionsrolle seyn; allein da die Erfahrung auch zeigte, dafs die Hitze bei der letzteren sowohl in Luft als im Vacuo sich immer am negativen Pol entwickelte, während sie bei der Batterie in der Luft immer am positiven erschien, so war einleuchtend, dafs die Media, durch welche die Entladungen geschehen, keinen Aufschlufs zur Erklärung des Phänomens lieferten, dieses vielmehr desto schwieriger lösbar erschien, als es mehr untersucht ward.

9. Die nächsten Versuche machte ich mit Vacuum-Röhren, welche Kugeln von Kohle statt von Metall enthielten.

Mit diesen erhielt ich zuerst die gewöhnliche Erhitzung der negativen, allein in einem Falle beobachtete ich, dafs beide Kugeln zugleich rothglühend wurden. Hiebei wurde entweder vermöge einer im Vacuum eingetretenen Veränderung oder wegen einer anderen Ursache, die zu untersuchen ich noch nicht Zeit hatte, die Entladung aus den Kohlenkugeln so unsicher, dafs sie mir wenig nennenswerthe Belehrung gab, abgerechnet die Thatsache, dafs beide Kugeln sich erhitzten, wovon ich späterhin die Ursache aufzufinden vermochte.

10. Es wurden nun in zwei Vacuum-Röhren hohle Messingkugeln an Platindrähten befestigt. In der ersten derselben erhitzte sich die negative Kugel sehr bald durch die Entladung. Bei Unterhaltung der Entladung der Batterie zeigte sich ein plötzlicher Lichtblitz (*flash of light*) im Vacuum, und augenblicklich bekleidete sich das Glas mit Metall. Bei Untersuchung der Röhre fand ich, dafs die eine Hälfte der negativen Kugel von der andern getrennt und zum Theil geschmolzen war. Die intensive Hitze hatte das Silber, mit dem die beiden Halbkugeln zusammengelöthet worden, verflüchtigt und dieses verflüchtigte Metall hatte sich auf die Röhrenwand abgelagert. Die positive Kugel war sehr angelaufen, wie wenn sie auch stark erhitzt worden.

11. Ich schaltete nun die zweite Röhre mit ähnlichen Messingkugeln in den Kreis der Batterie ein. Auch in dieser Röhre erhitzte sich anfangs die negative Kugel bis zur Rothgluth, und als sie in diesem Zustand war, erfolgte eine plötzliche helle geschichtete Entladung, wie in Fig. 11 Taf. II. Die Entwicklung der salpetrigsauren Dämpfe bezeugte die intensive Wirkung der Batterie. Als die Batterie-Entladung etwa zwei Sekunden gedauert hatte, *verlor die negative Kugel plötzlich ihre Helligkeit und die positive wurde rothglühend.*

12. Dieser Versuch schien eine Erklärung zu geben über die Ursache der Hitze der Pole. Allein als ich ihn wiederholen wollte zersprang unglücklicherweise die Röhre durch die Erhitzung der Platindrähte; dasselbe widerfuhr

zwei Röhren mit Cokekugeln. Das erhaltene Resultat war indefs zu interessant für mich, als dafs ich die Versuche nicht hätte fortsetzen sollen. Ich bereitete demnach sechs Vacuum-Röhren alle von gleichen Dimensionen mit der schon beschriebenen, zwei mit Cokekugeln, zwei mit Eisen-, und zwei mit Kupferkugeln. Die besten und entscheidendsten Versuche wurden mit den Kupferkugeln erhalten. Die Versuche, welche ich nun beschreiben werde, wurden am 27. Mai 1861 angestellt in Gegenwart von Dr. Robinson und Prof. Stokes.

13. In der ersten Röhre wurde die negative Kugel sehr bald rothglühend, als plötzlich die glänzende, scharf begränzte, konisch stratificirte Entladung von Fig. 11 Taf. II erschien und drei bis vier Sekunden anhielt. Beim Oeffnen der Batterie ergab sich, dafs die negative oder mit dem Zinkpol der Batterie verknüpfte Kugel ihr erhitztes Ansehen wie zuvor gänzlich verloren hatte, während die positive oder mit dem Platinpol der Batterie verbundene Kugel dunkelrothglühend geworden und es noch nach dem Oeffnen der Batterie zwei oder drei Sekunden blieb.

14. Es wurde nun eine zweite Röhre mit Kupferkugeln in die Batterie eingeschaltet; auch mit dieser erhielt ich das gewöhnliche negative Glimmlicht ringsum die mit dem Zinkpol der Batterie verbundene Kugel; wie zuvor vergröfserte sich diefs Glimmlicht allmählich und in wenigen Sekunden ward die Kugel rothglühend; als nun die Batterie rasch geöffnet wurde, blieb die negative Kugel noch mehre Sekunden in der Rothgluth. Zu bemerken ist, dafs bei diesem Versuch die Batterie eher geöffnet wurde als die zuvor beschriebene plötzliche glänzende Entladung erschienen war. Diese Resultate bestätigten vollständig meinen früheren Versuch (11) über die abwechselnde Erhitzung des positiven und des negativen Pols der Batterie, wenn die Entladung im Vacuo gemacht wird.

15. Nachdem so die Resultate meines früheren Versuchs (11) bestätigt worden, war die Erklärung der ihm vorangegangenen leicht. Als beide Cokepole (9) sich

bis zur Rothgluth erhitzten, hatte die continuirliche oder Bogen-Entladung nur einen Augenblick gedauert und Hitze am positiven Pol entwickelt; allein der negative behielt während dieser kurzen Zeit die zuvor erlangte Hitze, und folglich zeigten sich im Moment des Zerreifsens der Kette beide Cokekügelchen rothglühend. Bei dem ersten Versuch mit den Messingkugeln (10) war die Bogen-Entladung ebenfalls nur momentan, da durch das partielle Schmelzen ein Zerreifsen der Kette entstand; allein die Dauer dieser Entladung war hinreichend um den positiven Pol anzugreifen während mit Kugeln von Aluminium (7), einem Metall, das bei sehr niederer Temperatur schmilzt, die negative durch die von der intermittirenden Entladung entwickelte Hitze schmolz, und hiebei die positive Kugel gar nicht angegriffen wurde, sondern seinen ursprünglichen Glanz behielt.

16. Die Volta'sche Entladung einer Batterie von 400 isolirten, mit Salpeter- und Schwefelsäure geladenen Zellen zeigte, bei Beobachtung in diesen Vacuum-Röhren, anfangs genau dieselbe Erscheinung wie die einer Batterie von beinahe 4000 mit Regenwasser geladenen Zellen, und auch wie die Entladung einer Inductionsrolle (Fig. 8 Taf. II); allein die Wirkung der Salpetersäure-Batterie weicht in sofern von der der Wasserbatterie ab, dafs während die Entladung der letzteren mehre Wochen (oder bis das Wasser in einigen Zellen verdampft ist) fast in gleicher Gestalt und gleichem Ansehen (Fig. 8 und 9) fortdauert, die Entladung der ersteren sich bald verändert. So wie nämlich die Wirkung der Batterie zunimmt, vergröfsert sich das den negativen Pol umgebende Glimmlicht, die Hitze in diesem Theil der Röhre wird merklich gesteigert, wovon man sich durch Berühren desselben mit der Hand überzeugen kann, und in wenigen Sekunden ist die negative Kugel rothglühend. Während dieser Zeit findet kein sichtbares Zeichen von chemischer Action in den Zellen der Batterie statt; die Wärmewirkung scheint hauptsächlich von der Steigerung der Spannung herzurühren; denn wenn die kupfernen Poldrähte mit Goldblatt-Elektroskopen in Berührung gebracht werden,

bleiben die Blätter divergirend bis die Bogen-Entladung eintritt, wo sie augenblicklich zusammenfallen, und Hitze am positiven Pol entwickelt wird.

17. So lange die intermittirende Entladung im Vacuo anhält, findet anscheinend am negativen Pol ein Widerstand statt; diefs geht nicht nur aus der daselbst entwickelten Hitze hervor, sondern auch daraus, dafs Metall von diesem Pol in kleinen Theilchen abgerissen und in seitlicher Richtung auf die Wand der Röhre abgelagert wird.

18. Sobald die Wirkung der Batterie hinlänglich stark geworden, um die continuirliche oder Bogen-Entladung hervorzurufen, tritt ein ganz neuer Effect auf: die Entladung wird äufserst lebhaft, die Schichtungen nehmen die Gestalt eines Kegels an, dessen Scheitel gegen den negativen Pol gerichtet ist (Fig. 11 Taf. II), und sogleich wird Hitze am positiven Pol wahrnehmbar, während der negative sich abkühlt.

19. Die Plötzlichkeit, mit welcher die Rothgluth des negativen Pols verschwindet, und die gleiche Plötzlichkeit, mit welcher die Hitze augenblicklich am positiven Pol erscheint, wenn die glänzende Bogen-Entladung auftritt, ist eine eben so schöne, als interessante Erscheinung.

Aus den Resultaten dieser Versuche schliefse ich, dafs die Wärme-Entwicklung sowohl am positiven als am negativen Pol der Volta'schen Batterie gänzlich herrühre von dem Betrage des Widerstandes, welcher in jenem Theil des Circuitus der Batterie stattfindet.

X. *Der Melaphyr von den Mombächler Höfen zwischen Baumholder und Grumbach und der darin eingeschlossene Labrador; von E. E. Schmid.*

Am Rande des Rheinpfälzer Melaphyrs treten Gesteine hervor eigenthümlich nach ihrer mineralogischen Mengung und nach ihrem chemischen Bestande, obgleich bei einigen nicht einmal eine Unterbrechung in der Stetigkeit des Zusammenhanges wahrnehmbar ist. Solche sind durch Bergemann's [1]) Untersuchungen bekannt, von Martinstein bei Kirn, vom Schaumberg bei Tholey und vom Weifselberg bei Oberkirchen; sie sind von diesem Untersucher als Dolerite bezeichnet worden; Roth [2]) führt sie als verwitterte Melaphyre auf; beide Deutungen genügen weder allseitig, noch sind sie allseitig begründet. Zu diesen eigenthümlichen Randbildungen gehört auch das Gestein, bei den Mombächler Höfen an der Chausse vom Baumholder nach Grumbach. Bereits Steininger [3]) hat seine Aufmerksamkeit auf dasselbe gerichtet und gemeint, Olivin darin gefunden zu haben: Nun ist zwar Steininger's Meinung nicht angenommen worden, aber auch nicht widerlegt; und wenn man sich nicht bewogen fand, Olivin als einen accessorischen Gemengtheil des Melaphyrs anzuerkennen, so fand man sich auch nicht gemüfsigt, das irrthümlich für Olivin gehaltene Mineral richtig zu bestimmen. Diese Bestimmung erschien mir wichtig genug, um das Gestein bei Gelegenheit eines längeren Aufenthaltes in der Rhein-Pfalz aufzusuchen. Ich fand es neben der Chausse in grofsen Massen angehäuft.

1) Aus Karsten und v. Dechen Archiv Bd. 21, 5, 14, ff. 1847 in: Roth Gesteins-Analyse. Berlin 1861.

2) S. Roth Gesteins-Analyse. Berlin 1861. S. 29.

3) Steininger, Geognostische Beschreibung des Landes zwischen der unteren Saar und dem Rheine. Trier 1840, S. 106.

Das Gestein hat ein sehr dunkles schwarzes Aussehen; es ist leicht zersprengbar; seine Dichte ist innerhalb ziemlich weiter Gränzen veränderlich, wenigstens zwischen 2,580 und 2,646. Es besteht aus einer Pechstein-ähnlichen Grundmasse und aus eingestreuten Olivin-ähnlichen Körnchen.

Die Pechstein-ähnliche Grundmasse nimmt den bei weiten gröfseren Antheil an der Bildung des Gesteins; sie ist von unebenen Bruch, gräulich-schwarz, schwach fett-glänzend, undurchsichtig. Ihre Härte ist nur um Weniges geringer als die Härte des Feldspathes. In einer Glasröhre erhitzt, giebt sie etwas Wasser und wenig weifse Dämpfe von bituminösem Geruch und alkalischer Reaction; nach dem Erhitzen ist ihre Farbe beträchtlich lichter geworden. Vor dem Löthrohre schmilzt sie nahe so leicht wie Strahlstein, zu einem schmutzigweifsen, trüben Glase.

Das Olivin-ähnliche Mineral gränzt sich meist ganz unregelmäfsig gegen die Grundmasse ab; nur an wenigen Stellen und bei etwa 30maliger Vergröfserung bemerkt man ebenflächlige Begränzung und dick-tafelige Formen. Seine einzelnen Partien haben geringe Dimensionen, die selten über 3 Millimeter betragen; doch stofsen oft mehrere mit ihren Ecken zusammen und gewinnen dadurch das Aussehen zusammenhängender Schnüre. Die weitere Charakteristik des mechanisch abgesonderten Minerals folgt weiter unten.

Die Analyse des ganzen Gesteins wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter der Leitung des Hrn. Prof. Lehmann vom Hrn. Dr. Zeidler ausgeführt. Als Resultate der Analyse wurden mir folgende mitgetheilt:

1. Chemische Zusammensetzung.

A. Des durch Salzsäure aufschliefslichen Theils, 15,64 Proc. des Ganzen betragend,

B. Des durch Salzsäure nicht aufschliefslichen Theils, 84,36 Proc. des Ganzen betragend,

C. Des Ganzen.

D. Sauerstoff-Verhältnifs der Bestandtheile des Ganzen.

	A.	B.	C.	D.		
Kieselsäure	40,292	57,501	54,615	28,372	3	3
Thonerde	8,351	23,652	21,255	9,932	1,05	2,96
Eisenoxyd	15,600			(4,108)		
Eisenoxydul	22,703	7,522	12,328	2,739		
Kalkerde	8,736	3,566	4,382	1,252		
Talkerde	2,505	0,582	0,882	0,353	0,61	
Kali	1,252	0,504	0,621	0,106		0,32
Natron	0,835	3,893	5,111	1,319		
Wasser			2,300			
Summe	100,301	99,947	101,494			

Von Kohlensäure und auch von Titansäure war keine Spur nachweisbar.

2. Mineralogische Mengung in Proc.

Magneteisen	0,96
Augit	15,04
Oligoklas	34,00
Labrador	50,00

Dafs die chemische Zusammensetzung, so wie sie bezüglich der Oxyde des Eisens und des Wassers berechnet ist, nicht bestehen kann, bedarf kaum einer Bemerkung, doch thut diefs der sonstigen Zuverlässigkeit der Zahlen keinen Eintrag. Die Angabe der mineralogischen Mengung schliefst eine Unmöglichkeit in sich, insofern die unteren Gränzen der Dichte des Labrador (2,61) und Oligoklas (2,63) zwar nahe mit der Dichte des Gesteins zusammenfallen, dagegen diejenigen des Augit (2,9) und Magneteisenerzes (4,9) beträchtlich darüber stehen. Diese Angabe begründet sich lediglich auf eine Berechnung der chemischen Bestandtheile, welche von der Annahme ausgeht, in dem durch Salzsäure nicht aufschliefslichen Antheil sey aller Feldspath enthalten, eine Annahme, welche wenigstens für Oligoklas nach meinen [1]) und für Labrador nach Girard's Versuchen unrichtig ist.

1) Siehe diese Annalen Bd. 89, S. 296 ff.

Die Zusammensetzung des Ganzen bietet als Verhältnifs des Sauerstoffs in der Kieselsäure und in den Basen, wenn man das Eisen als Oxydul annimmt 1 : 0,551, und wenn man dasselbe als Oxyd annimmt 1 : 0,510 und als Verhältnifs des Sauerstoffs in den Sesquioxyden und in den Monoxyden unter der ersten Annahme 3 : 1,743 unter der zweiten 3 : 0,604, und im Mittel beider 3 : 1,178. Diese Verhältnisse stellen die Gesammt-Zusammensetzung zwischen den Oligoklas und Labrador, aber dem zweiten näher.

In den durch Salzsäure aufschliefslichen Antheil steht der Sauerstoff der Monoxyde, der Sesquioxyde und der Kieselsäure zu einander in dem Verhältnifs

1 : 1 : 2,45

doch läfst sich daraus keine Formel ableiten, da ein ziemlicher Theil des Eisens als Magneteisen ausgeschieden werden mufs; Eisenoxyd-Oxydul wird nämlich aus dem gröblich gepulverten Gestein reichlich nicht allein durch kalte Salzsäure aufgelöst, sondern auch durch einen Magnetstab in eisenschwarzen Körnchen ausgezogen. Nimmt man an, alles Eisenoxyd sey mit einem Theil des Eisenoxyduls zu Magneteisenstein verbunden, und berechnet nach Ausscheidung desselben abermals das Sauerstoff-Verhältnifs der Basen und der Kieselsäure, so erhält man allerdings 1 : 1,91, also sehr nahe 1 : 2 d. i. das Augit-Verhältnifs; doch hat dasselbe bei der Reichlichkeit der Thonerde und der Alkalien keine Bedeutung, und bedingt durchaus keine Verwandtschaft des Gesteins mit den Basalten.

Dafs der durch Salzsäure nicht aufschliefsliche Antheil ein Gemenge von Labrador und Oligoklas ist, erscheint mir nicht zweifelhaft.

Sehr entschieden waltet das Kali im leicht aufschliefslichen Antheil, das Natron im schwer aufschliefslichen vor.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Gesteins von den Mombächler Höfen mit der der Gesteine von Martinstein, vom Weiselberg, Schaumberg und Pitschberg, wie sie Bergemann gefunden hat, so erscheint die Mannigfaltig-

keit der Zusammensetzungs-Verhältnisse des Rheinpfälzer Melaphyrs nur vergröfsert.

Bei vorstehender Untersuchung ist auf das grüne, der pechsteinähnlichen Grundmasse eingesprengte Mineral durchaus keine Rücksicht genommen worden, um zunächst zur Kenntnifs der allgemeinsten Zusammensetzungs-Verhältnisse zu gelangen.

Mit nicht geringer Mühe habe ich aus dem im Stahl-Mörser gröblich gepulverten Gestein unter der Lupe so viel vom grünen Mineral ausgelesen, als bei den folgenden Versuchen verwendet worden ist, doch war darunter noch manches Stückchen mit etwas anhangender Grundmasse.

Von den so ausgesuchten Stückchen zeigten nur wenige Spaltungs-Flächen und zwar vielfach abgesetzte und etwas gewundene; beiweitem die meisten waren ringsum von unebenen Bruchflächen begränzt.

Sie sind nur um Weniges härter als Orthoklas.

Ihre Dichte beträgt 2,657. Dieselbe war nach der von Schaffgotsch [1]) angegebenen Methode, durch Schweben-Machen einer gröfseren Anzahl von Stückchen in einer Mischung von concentrirtem salpetersaurem Quecksilberoxyd und Salpetersäure, bestimmt worden. Diese Methode empfiehlt sich bei der Kleinheit der Mineral-Stückchen als die genauste; ihre Anwendung stöfst aber auf zwei Schwierigkeiten. Erstens ist die concentrirte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydes so zähflüssig, dafs sich kleine Bröckchen sehr langsam darin bewegen, auch wenn sie nicht dieselbe Dichte haben, und ihr wirkliches Schweben erst nach mehrstündiger Ruhe beurtheilt werden kann. Zweitens hatten die einzelnen Bröckchen nicht genau die gleiche Dichte; vielmehr sanken einige schon unter, wenn andere noch schwammen; man mufste bei derjenigen Concentration der Quecksilber-Lösung stehen bleiben, bei welcher die Mehrzahl der Bröckchen schwebte, während etwa gleich viel schwammen und untergesunken waren. Zur Bestimmung der Dichte der Quecksilber-Lösung bediente ich mich

1) Diese Annalen Bd. 116, S. 279.

eines kleinen Pyknometers mit eingeriebenem Glas-Stöpsel, in dem ein Capillar-Röhrchen eingeschmolzen war.

Die Bröckchen sind gelblich-grün, einerseits in das Wein-gelbe, anderseits in das Oliven-grüne, mitunter röthlich angelaufen; sie sind durchsichtig in meist hohem Grade; Bruch-Flächen haben Glas-Glanz, Spaltungs-Flächen Perlmutter-Glanz.

Vor dem Löthrohre zeigen sie sehr nahe dieselbe Schmelzbarkeit, wie Orthoklas; in Borax und Phosphorsalz lösen sie sich vollständig auf mit schwacher Eisen-Reaction.

Das feine Pulver ist weifs. Nach scharfem Glühen hat es eine röthliche Farbe angenommen und etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. am Gewicht verloren. Von concentrirter Salzsäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen; nach dreiwöchentlicher Einwirkung hatte es 21,7 Proc. an Basen, namentlich an Eisenoxyd verloren.

$0^{gr},0495$ ganz reiner Stücke ergaben einen Glüh-Verlust von 0,0005, entsprechend 1,01 Proc.

$0^{gr},581$ des Pulvers der minder reinen Stücke, wie sie für die folgenden Versuche verwendet werden mufsten, ergaben einen Glüh-Verlust von 0,010, entsprechend 1,72 Proc.

$0^{gr},205$ scharf geglühten Pulvers wurden durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, und daraus erhalten $0^{gr},1095$ Kieselsäure.

$0^{gr},571$ ebensolchen Pulvers wurden durch Fluorwasserstoff aufgeschlossen, und daraus erhalten:

$0^{gr},142$ Thonerde
$0^{gr},028$ Eisenoxyd,

ferner $0^{gr},096$ kohlensaure Kalkerde, entsprechend

$0^{gr},0538$ Kalkerde,

endlich $0^{gr},081$ schwefelsaure Talkerde und schwefelsaures Natron und $0^{gr},007$ phosphorsaure Talkerde, entsprechend

$0^{gr},0025$ Talkerde
$0^{gr},0321$ Natron,

Titansäure, Manganoxyde und Kali waren nicht nachweisbar.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach:

Kieselsäure	53,41	mit	einem	Sauerstoff-Gehalt	von	27,75
Thonerde	24,88	»	»	»	»	»	11,63
Eisenoxyd	4,89	»	»	»	»	»	1,47
Kalkerde	9,42	»	»	»	»	»	2,69
Talkerde	0,44	»	»	»	»	»	0,18
Natron	5,62	»	»	»	»	»	1,45
Summe	98,66						

Die Analyse ergiebt einen Verlust von 1,34 Proc., der jedoch mit Rücksicht auf die dazu angewandte Menge sehr gering ist; auf $0^{gr},571$ bezogen, macht er nämlich nur $0^{gr},007$ aus. Selbst verständlich trifft er vielmehr die Basen, als die Kieselsäure, so, dafs sich verhältnifsmäfsig diese ersten zu gering darstellen müssen, und das unmittelbar aus der Analyse abgeleitete Sauerstoff-Verhältnifs zwischen Basen und Kieselsäure 1:1,59 zu 1:1,5 abgerundet werden darf.

Als Verhältnifs zwischen den Sauerstoff der Monoxyde und Sesquioxyde stellte sich unmittelbar heraus 1:3,1; will man diese geringe Abweichung von 1:3 für wesentlich ansehen, so könnte man das Wasser des Glüh-Verlustes zu Hülfe nehmen und darin einen mit beginnender Verwitterung eingedrungenen Ersatz der Monoxyde sehen. Dabei ist allerdings etwas willkührlich der volle Eisen-Gehalt auf Oxyd bezogen worden. Der Sauerstoff endlich des Alkalis und der alkalischen Erden befindet sich zu einander im Verhältnisse 1:1,98 d. i. nahe genug 1:2.

Damit ist die Formel

$$\left(\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \left.\begin{matrix}\ddot{\mathrm{Al}}\\ \ddot{\mathrm{Fe}}\end{matrix}\right\}\dddot{\mathrm{Si}}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{Ca}}\\ \dot{\mathrm{Mg}}\end{matrix}\right\}\dddot{\mathrm{Si}} + \left.\begin{matrix}\ddot{\mathrm{Al}}\\ \ddot{\mathrm{Fe}}\end{matrix}\right\}\dddot{\mathrm{Si}}\right)$$

gerechtfertigt.

Wie Härte, Dichte und Schmelzbarkeit, so stimmt auch die chemische Zusammensetzung mit den dem Labrador eigenthümlichen Merkmalen überein.

Bereits Delesse [1]) hat einen aus dem Melaphyr von Oberstein mechanisch ausgeschiedenen Feldspath für Labra-

1) Aus Delesse in *Ann. de mines T. XVI, p.* 511 (1849). — Bei v. Richthofen in Zeitschrift d. deutsch geol. Ges. Bd. XIII, S. 66.

dor in Anspruch genommen. Doch ist dessen Masse, auch abgesehen von einem gröfseren Glüh-Verlust (3 Proc.), viel weniger rein und bietet das vom Labrador beträchtlich abweichende Sauerstoff-Verhältnifs 1 : 3,4 : 7,3.

Auch der grofse Feldspath-Krystall, welchen Streng [1]) im Melaphyr des Rabensteins bei Ilfeld aufgefunden hat, ist kein so reiner Labrador, indem das Sauerstoff-Verhältnifs 1 : 3,1 : 7,2 zeigt.

XI. *Ueber eine angebliche Pseudomorphose des Spreusteins (Paläo-Natrolith) nach Cancrinit, nebst Bemerkungen über den Eläolith;* von *Th. Scheerer.*

Zu den interessanten Mineralien, welche als accessorische Gemengtheile des Norwegischen Zirkonsyenits auftreten, gehört, nach den vor Kurzem publicirten Untersuchungen der HH. Sämann und Pisani [2]), auch der Cancrinit. Hierdurch wird die Analogie vervollständigt, welche bekanntlich schon aufserdem zwischen dem Norwegischen Zirkonsyenit und einigen anderen eläolithführenden Gesteinen — wie dem Miascit des Ural, dem Ditroit Siebenbürgens und dem Zirkon-Gesteine von Litchfield in Maine — stattfindet. In den drei letztgenannten Gebirgsarten kannte man bereits das Nebeinanderauftreten der chemisch verwandten Species: Eläolith, Sodalith und Cancrinit, und es war daher zu vermuthen, dafs auch im Norwegischen Zirkonsyenit der Cancrinit noch aufgefunden und dadurch jene oryktognostische Trilogie auch hier gerechtfertigt werden würde. Jedenfalls

1) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XIII. S.66.

2) *Sur la cancrinit et la bergmannite de Barkevig en Norvège. Annales de Chimie et de Physique*, 3. *série*, *T.* 67, *p.* 350.

aber mufste der gesuchte Dritte in dieser Gebirgsart erheblich seltener vorkommen als in den drei anderen, sonst hätte sich seine Gegenwart bei den vielfachen Durchforschungen der Mineralfundstätten in der Umgegend von Brevig längst verrathen müssen. Erst in neuerer Zeit ist es gelungen denselben in seinem Versteck aufzufinden, und zwar an der Fundstätte des Astrophyllits bei Barkevig am Brevigfjord. Was mir durch eigene Erfahrung hierüber bekannt wurde, will ich in Kürze mittheilen.

Vor mehreren Jahren erhielt ich durch Hrn. Zschau in Dresden ein Mineral von Barkevig, welches auf der Etiquette von dem Finder (einem Mineralienhändler in Brevig), als ein ihm unbekanntes bezeichnet worden war. Da es von Eläolith und blauem Sodalith begleitet wurde, so lag mir die Vermuthung nahe, dafs es Cancrinit seyn könne, wofür auch seine äufseren Charaktere sprachen. Durch eine Analyse hierüber zu entscheiden, war nicht möglich, weil die gesammte Menge des überdiefs noch in Feldspath eingewachsenen Minerals kaum 1 Grm. betragen mochte. Inzwischen liefs sich durch Anwendung einiger Bröckchen wenigstens so viel ermitteln, dafs es wesentlich aus Kieselsäure, Thonerde, Natron, Kalkerde, Wasser und Kohlensäure bestehe, was die Richtigkeit jener Vermuthung im hohen Grade wahrscheinlich machte. Ein vollkommen sicherer Nachweis des Cancrinit unter den zu Barkevig vorkommenden Mineralien wurde erst möglich, seitdem derselbe dort in etwas gröfserer Menge angetroffen, und in den Handel gebracht worden ist.

Ich führe diese Details nur an, um zu zeigen, wie mich meine eigenen Erfahrungen unterstützen, das von den HH. Sämann und Pisani nachgewiesene, interessante Vorkommen des Cancrinits im Norwegischen Zirkonsyenit, als ein zweifelloses anzuerkennen. So vollkommen ich hierin mit den genannten Beobachtern einverstanden bin, so wenig kann ich es aber in Betreff der chemischen und geologischen Rolle seyn, welche dieselben den Cancrinit in jener Gebirgsart spielen lassen

Aus den von ihnen angeführten Thatsachen: 1) dafs Cancrinit und Spreustein mitunter nebeneinander, stellenweise auch wohl gemengt miteinander angetroffen werden, und 2) dafs, wenn man von den Bestandtheilen des Cancrinits etwa 4,3 Proc. kohlensauren Kalk, 4,15 Proc. kohlensaures Natron und 1 Proc. Natron wegnimmt und dafür 3,8 Proc. Wasser hinzufügt, man die chemische Mischung des Spreusteins erhält, — folgern die HH. Sämann und Pisani:

sämmtlicher Spreustein des Norwegischen Zirkonsyenits sey durch chemische Umwandlung aus Cancrinit entstanden, und somit seyen auch alle Spreusteinkrystalle nichts als Pseudomorphosen nach Cancrinitkrystallen.

Die Widerlegung dieser ebenso kühnen als gewaltsamen Annahme ist bereits in meinen früheren Abhandlungen über den Spreustein [1]) so vollständig und gründlich enthalten, dafs ich mich begnügen könnte, einfach darauf zu verweisen. Da sich inzwischen nicht erwarten läfst, dafs alle betreffenden Forscher die darauf bezüglichen Thatsachen im Gedächtnisse haben, so möge mir gestattet seyn, hier wenigstens auf einige derselben hinzudeuten.

Der Spreustein bildet bekanntlich einen überaus häufigen Gemengtheil des Norwegischen Zirkonsyenits, so dafs man an vielen Orten innerhalb dessen Gebietes mit weit gröfserem Rechte von einem Spreusteinsyenit, als von einem Zirkonsyenit reden könnte. Theils findet er sich in zahlreichen kleinen Partien, von Hirsekorn- bis Erbsengröfse und darüber, im frischesten Syenit eingewachsen, deren man in einem Handstücke oft Hunderte zählen kann; theils tritt er in Massen von Nufs- bis Kopfgröfse auf, letzterenfalls gewöhnlich mehr oder weniger von Feldspath und Hornblende durchwachsen. Sicherlich verdient daher die Annahme, dafs aller Spreustein früher Cancrinit gewesen sey, während dieser bis auf ein höchst vereinzeltes Vorkommen verschwunden ist, eine kühne genannt zu werden. Sie wird

1) Diese Annalen Bd. 89, S. 26 — 38; Bd. 91, S. 385 — 387; Bd. 93, S. 95 — 99 und Bd. 108, S. 416 — 435.

aber zugleich zu einer gewaltsamen, indem sie der Natur einen Processs ansinnen will, der chemisch und physisch zu den unmöglichen gehören dürfte. Wie soll bei allen diesen Spreusteinpartien im Syenit das Wasser hinein und die Natronlauge herausgekommen seyn, ohne den Feldspath zu zersetzen und ohne überhaupt Spuren einer solchen Wanderung von Bestandtheilen zu hinterlassen? Man darf sich wohl der Hoffnung hingeben, dafs derartige Hypothesen, welche zur Erklärung einfacher Thatsachen die complicirtesten Mittel anwenden, allmählich ihre Geltung in den Gebieten der Mineralogie und Geologie verlieren werden. Was aber *in specie* die bei einigen Forschern so beliebte und von ihnen in so grofsem Maafsstabe postulirte *Porosität der krystallinischen Silicatgesteine* betrifft, durch welche man diese Gesteine allen beliebigen Flüssigkeiten zugänglich und dadurch einer unausgesetzten und durchgreifenden Veränderlichkeit fähig zu machen sucht, so hat eine solche Annahme nicht einmal mehr die Berechtigung einer Hypothese, seitdem ich in einer besonderen Arbeit [1]) bewiesen habe, dafs diese Gesteinsdurchdringlichkeit in das Reich der geologischen Fabeln gehört. Wollte man übrigens in allen Fällen, wo zwei nebeneinander und gemengt vorkommende Mineralien, wie Spreustein und Cancrinit, sich durch Subtraction oder Addition einiger ihrer Bestandtheile auf einander reduciren lassen, eine pseudomorphe Bildung annehmen, so würde sich die Zahl der Pseudomorphosen ebenso stark vermehren, wie die Wahrheit in der Wissenschaft vermindern.

Ist nun schon hiedurch die Annahme einer Spreusteinbildung aus dem Cancrinit von vorn herein abgewiesen, so wird sie es noch anderweit durch die äufsere Gestalt der Spreusteinkrystalle. Durch meine, wie durch Dauber's Messungen [2]) ist es dargethan, dafs diese Krystalle eine

1) Ueber die chemischen und physischen Veränderungen krystallinischer Silicatgesteine durch Naturprocesse; in Wöhler, v. Liebig und Kopp's Annalen, Bd. 126, S. 1 — 43.

2) Es wurden über 30 Krystalle — aus meiner Sammlung, der des Dr. Kranz in Bonn und der Freiberger Bergakademie — gemessen.

monoklinoëdrische Gestalt ($\infty P = 126°$, $-P\infty$ zur Hauptachse $= 50°$, verschiedene Hemipyramiden usw.) besitzen, folglich mit Cancrinitkrystallen (hexagonale Säule mit basischer Endfläche) unmöglich indentificirt werden können.

Somit wäre der Hauptgegenstand dieser Notiz erledigt. Doch mögen bei dieser Gelegenheit noch ein Paar andere Punkte zur Sprache gebracht werden.

Wie ich früher gezeigt habe [1]) rührt die Farbe der mehr oder weniger röthlichen Arten des Spreusteins von eingemengtem, eisenoxydhaltigem Diaspor her. Sämann und Pisani haben diefs bei ihren Untersuchungen bestätigt gefunden. Sie machen hierbei darauf aufmerksam, dafs — wenn man, wie Haidinger und ich es thun, die Spreusteinkrystalle als eine Paramorphose nach Paläo-Natrolithkrystallen betrachtet — doch eigentlich dieser Diaspor zur ursprünglichen Mischung des Paläo-Natrolith gehört haben müsse und folglich letzterer nicht die gleiche chemische Constitution wie Natrolith besessen haben könne? Auch in mir ist, als ich den Diaspor im Spreustein auffand, anfangs ein solches Bedenken aufgestiegen; ich bin aber wieder davon zurückgekommen, indem ich in Erwägung zog, dafs 1) die procentische Menge des eingemengten Diaspors eine variable ist, und 2) auch andere krystallisirte Mineralien des Zirkonsyenits eine ähnliche Beimengung enthalten, so namentlich Eläolith und Feldspath. Schleift man Spreustein und Eläolith zu so dünnen Platten, dafs dieselben einen hinreichenden Grad von Durchsichtigkeit erlangen, so gewahrt man darin mit bewaffnetem Auge unregelmäfsig vertheilte pulverförmige Beimengungen; beim Feldspath genügt hierzu die Anwendung eines dünnen Spaltungssplitters. Diese Beimengung, welche alle amorph zu seyn scheinen, sind im Spreustein und Feldspath theils von röthlicher bis bräunlich rother und röthlich brauner, theils von weifser Farbe, im Eläolith theils von ersteren Nüancen, theils von grau-

1) Diese Annalen, Bd. 108, S. 431 — 434.

lich grüner Farbe. Der braune und der grüne Eläolith verdanken ihre Farben einzig und allein diesen fremden Beimengungen [1]), welche man auf ähnliche Art wie beim Sprenstein — durch Behandlung des sehr fein geriebenen Minerals mit sehr grofsen Mengen verdünnter Säure — daraus abscheiden kann. Beim Feldspath steht uns, wegen seiner Unzersetzbarkeit durch verdünnte Säuren, kein solches Mittel zu Gebote. Versucht man bei ihm den entgegengesetzten Weg einzuschlagen, die pulverförmigen Beimengungen durch concentrirtere Säuren zu extrahiren, so zersetzt sich ein Theil des Feldspathes und vereitelt unsere Bemühungen, die chemische Zusammensetzung jener Substanzen zu erfahren.

Schon längst war es meine Absicht, genauere Untersuchungen über die Menge und chemische Constitution der färbenden pulverförmigen Stoffe in den Eläolithen des Norwegischen Zirkonsyenits anzustellen. Arbeiten in den anderen Richtungen haben mich daran verhindert. Inzwischen kann ich hier wenigstens eine Voruntersuchung mittheilen, welche im vorigen Jahre durch Hrn. Steitz aus Nordamerika in meinem Laboratorium vorgenommen wurde. Es diente hierzu ein intensiv röthlich brauner Eläolith aus der Breviger Gegend. 14,95 Grm. des fein geriebenen Minerals wurden mit verdünnter Salpetersäure usw. behandelt und daraus 0,520 Grm. = 3,48 Proc. unlösliches Pulver von derselben Nüance erhalten. Von diesem Pulver, welches bei 100° C. getrocknet worden war, konnten jedoch nur 0,322 Grm. von dem Filtrum getrennt und zur Analyse angewendet werden. Letztere macht daher keinen Anspruch auf gröfsere Genauigkeit, giebt aber doch wenigstens eine Idee von der chemischen Natur unseres *corpus delicti*. In 100 Gewichtstheilen enthielt derselbe annähernd:

1) Dieselben sind zugleich die Ursache der bekannten Thatsache, dafs die aus solchen Eläolithen abgeschiedene Kieselsäure — vor dem Glühen und im noch feuchten Zustande — ähnlich wie jene gefärbt zu seyn pflegt.

39 Kieselsäure
50 Thonerde und Eisenoxyd
11 Wasser
9 Natron nebst etwas Kali (a. d. Verlust bestimmt).
100

Jedenfalls haben wir es also auch hier, wie beim Spreustein, mit einer *thonerdereichen* und *wasserhaltigen* Substanz zu thun. Möglicherweise ist sie ein Gemenge von Diaspor und einem anderen Minerale, vielleicht nur ein durch unzersetzt gebliebenen Eläolith verunreinigter Diaspor. Im letzteren Falle — der um so möglicher ist, da die vollkommne Auflösung des Eläolith schwieriger gelingt als die des Natrolith — würde der pulverförmige Rückstand aus nahe zur Hälfte Eläolith und Diaspor bestanden haben und von diesem daher etwa $1\frac{3}{4}$ Proc. in unserem braunen Eläolith eingemengt gewesen seyn. Sicher ist in einem Eläolith, wie man ihn zu einer genaueren Analyse anwendet — wobei man doch stets die durchscheinendsten Splitter auszusuchen pflegt — weniger Diaspor enthalten; wohl kaum mehr als 1 Proc. Diefs kann die analytischen Resultate in Betreff der wahren Zusammensetzung des Eläolith nicht wesentlich beeinträchtigen, wie man sich durch Rechnung leicht überzeugt. Zum näheren Nachweis führe ich hier die Resultate einer chemischen Analyse des gewöhnlichen braunen Eläolith an, die im vorigen Jahre von Hrn. Thiele in meinem Laboratorium ausgeführt wurde:

Kieselsäure	44,67
Thonerde	31,49
Eisenoxyd	1,16
Kalkerde	0,87
Magnesia	0,56
Natron	15,23
Kali	5,01
Wasser	0,81
	99,80

Zieht man von dem Sauerstoff-Verhältnifs dieser Ana-

lyse die Sauerstoffmengen von 1 Proc. Diaspor ab, so ergiebt sich:

$$\dddot{Si} : \ddot{R} : \dot{R} : \dot{H} = 23{,}19 : 15{,}07 : 5{,}22 : 0{,}72$$
$$+ \quad 0{,}04 : \quad 0{,}36 : 0 \quad : 0{,}13$$
$$23{,}15 : 14{,}71 : 5{,}22 : 0{,}39$$

$$\dot{R}^2 \dddot{Si} + 2\ddot{R} \dddot{Si} = 23{,}1 \quad : 15{,}4 \quad : 5{,}1$$

Fassen wir zusammen, was nach allen diesen Untersuchungen mit einiger Sicherheit über die fremden Beimengungen einiger Mineralien des Norwegischen Zirkonsyenits ermittelt wurde, so beläuft sich dieſs auf folgende Thatsachen.

Im Spreustein, Eläolith und Feldspath sind, in variabler Menge, pulverförmige Substanzen eingemengt und darin unregelmäſsig vertheilt. Die fremdartigen Beimengungen des Spreusteins bestehen wesentlich aus Diaspor, die des braunen Eläoliths wahrscheinlich ebenfalls oder doch zum Theil; letzteres dürfte auch vom Feldspath gelten. Es liegt wohl keine Erklärung des Auftretens dieser jedenfalls *thonerdereichen* Einmengungen näher, als die bereits früher von mir aufgestellte Ansicht: es spiele die Thonerde in dem völlig quarzlosen, basenreichen Zirkonsyenit die Rolle eines *Restbestandtheils* d. h. dieselbe chemische Rolle wie der Quarz in den kieselsäurereichen Gebirgsarten: die eines bei der Krystallisation der constituirenden Gemengtheile übrig gebliebenen Stoffes. Warum hat sich derselbe aber vorzugsweise im Spreustein angehäuft? Dafs er in diesem fast stets und zugleich in gröfserer Menge als im Eläolith und Feldspath vorhanden ist, unterliegt keinem Zweifel. Dieser eigenthümliche Umstand scheint mir eine Erklärung durch folgende Thatsachen zu finden. Wie man sich durch nähere Untersuchung überzeugt, rührt die Farbe gewisser rother Feldspäthe von einer geringen Menge einer beigemengten rothen Substanz her, die wesentlich Eisenoxyd zu seyn scheint. Bei dem unter den Namen »Sonnenstein« oder »Aventurin-Feldspath« bekannten, schönen Oligoklas von Tvedestrand in Norwegen, welchen ich früher in die-

sen Annalen [1]) beschrieb, hat sich das Eisenoxyd krystallinisch ausgeschieden und läfst sich dadurch um so leichter erkennen. In den Graniten, die solche mit Eisenoxyd imprägnirte Feldspäthe enthalten, habe ich niemals zugleich ein anderes Mineral angetroffen, welches in gleicher Weise mit Eisenoxyd imprägnirt gewesen wäre. So ist z. B. der Quarz in dem sonnensteinführenden Granit vollkommen frei von eingesprengtem Eisenoxyd. Nun ist es ausgemacht, dafs in Graniten und Pegmatiten der Feldspath sich in der Regel *zuerst* krystallinisch ausgeschieden hat; dann erst folgten Glimmer und Quarz. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dafs ein aus einer plutonisch geschmolzenen Masse sich allmählich krystallisch ausscheidendes Mineral gewisse fremdartige Partikel mit sich fortführt und in sich einschliefst — gleichsam wie das gerinnende Eiweifs eine trübe Flüssigkeit klärt; wenn auch dieser Vergleich nicht vollkommen passend ist. So erhalten wir wenigstens eine Vorstellung von der Anhäufung fremder Mineralsubstanzen in manchen Feldspäthen, Amphibolen, Glimmern usw., während der sie begleitende Quarz fast stets frei davon angetroffen wird. In unserem Spreusteinsyenit haben sich die Spreusteinkrystalle noch früher gebildet als der Feldspath sich krystallinisch gestaltete: dieselben durchbohren so zu sagen mit ihren langen Säulen den Feldspath in allen Richtungen und formiren ihre eigenthümlichen Zuspitzungen, ohne durch den Feldspath wesentlich genirt zu seyn. Indem also in diesem Syenit der Spreustein das *erste* Mineral war, welches sich krystallinisch ausschied, konnte es auch einen gröfseren Theil der Restbestandtheile dieser Gebirgsart in sich einschliefsen.

Allein wie dem auch sey, ob der gegenwärtig als Spreustein auftretende *Paläo-Natrolith* genau die chemische Constitution des Natrolith gehabt haben möge oder nicht: jedenfalls war er *ein wasserhaltiges Mineral, welches unmittelbar aus der plutonisch geschmolzenen Masse des Zirkonsyenits krystallisirte,* sich aber in dieser Krystallform bei niederer Temperatur nicht erhalten konnte und daher in-

1) Bd. 64, S. 153 bis 162.

nerlich die Form des gewöhnlichen Natrolith annahm. Keine andere Ansicht vermag das Auftreten der Spreusteinkrystalle auf eine so ungezwungene und naturgemäfse Art zu erklären. Wir dürfen dabei nur an die bekannte Veränderung der Krystalle des geschmolzenen Schwefels denken, welche nach der Abkühlung, unter Beibehaltung ihrer äufseren monoklinoëdrischen Gestalt, innerlich zu einem Haufwerk krystallinischer Partikel des rhombischen Schwefels werden; also ein vollkommnes Analogon zu den Spreusteinkrystallen bieten.

Wer hierbei immer noch ein Bedenken finden sollte, *wasserhaltige* Mineralien aus einer *geschmolzenen* Gebirgsart krystallisiren zu lassen, den verweise ich namentlich auf zwei meiner früheren Arbeiten [1]). Dafs der Glimmer im Gneuse und Granite von seiner ersten Bildung an, von seiner Abscheidung aus einer *plutonisch* geschmolzenen Masse, ein wasserhaltiges Mineral gewesen ist, und als solches noch gegenwärtig unverändert existirt, glaube ich vollkommen exact nachgewiesen zu haben. Den Wassergehalt des Glimmers und mehrerer anderer Mineralien durch eine spätere Infiltration erklären zu wollen, heifst geradezu: einen verfehlten Standpunkt hartnäckig behaupten, welchen die exacte Wissenschaften niemals inne gehabt hat und den sie jetzt für einen verlorenen Posten erklärt. Was aber bei dem Glimmer gilt, kann ohne naturwidrige Annahme auch auf den Spreustein, Paläo-Natrolith, angewendet werden.

Schliefslich noch einige allgemeine Bemerkungen. Es ist stets eine sehr gewagte und in den meisten Fällen sich nicht bewährende Methode, aus vereinzelt stehenden Thatsachen Schlüsse von allgemeinerer, oder gar von allgemeinster Gültigkeit ableiten zu wollen; um so mehr, wenn diese Thatsachen nur als solche aufgestellt, nicht aber mit erforderlicher Schärfe nachgewiesen wurden. So waren die HH.

1) Die Gneuse des sächsischen Erzgebirges und verwandte Gesteine, nach ihrer chemischen Constitution und geologischen Bedeutung, Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Bd. 14, S. 23 bis 150, und der oben citirte Aufsatz in Wöhler, v. Liebig und Kopp's Annalen.

Sämann und Pisani durch jene Auffindung des Cancrinit — »*espèce minérale, intéressante par sa rareté, sa composition chimique, et par la lumière inattendue qu'elle vient jeter sur une question de minéralogie chimique de quelque importance*« — bereits damit beschäftigt, die plutonische Entstehung des Norwegischen Zirkonsyenits in einem, ihren Ansichten entsprechenden Sinne zu modificiren, indem sie dabei von der Umbildung des Cancrinits in Spreustein ausgingen. Derartige Mifsgriffe kommen nur allzu häufig vor; namentlich in der Mineral- und Gesteins-Genesis, diesem Gränzgebiete zwischen Geologie, Mineralogie und Chemie. Alle drei Wissenschaften senden ihre Beobachter in dieses Reich der Mitte. Aber diese Beobachter sind oft zu specifisch und exclusiv in ihrer speciellen Wissenschaft geschult, um mehr als einseitig, oder höchstens zweiseitig beobachten und deuten zu können. Weder aus dem blofsen räumlichen Auftreten der Gebirgsarten im Grofsen, noch aus dem Detail der sie constituirenden Mineralien, aus allgemeinen chemischen Gesetzen und künstlichen Nachbildungen im Laboratorium kann man, aus jedem für sich, untrügliche Schlüsse auf die Entstehung des grofsen Naturbauwerkes ziehen, in dessen Enträthselung die drei Wissenschaften ein gemeinsames Interesse haben. Keine derselben kann hierbei der anderen entbehren. Wem daher vorzugsweise der Fortschritt unseres Erkennens am Herzen liegt, wird sich so viel wie möglich, vor einseitigen Beobachtungen und Schlüssen hüten. Sind sie einmal gemacht, so verhindert nicht selten der Widerspruchsgeist, ihre nachgewiesene Irrthümlichkeit anzuerkennen, und man verschanzt sich hinter allerlei Kleinigkeiten und Sophismen. Dadurch wird in der Wissenschaft viel Pulver unnütz verschossen! Glücklicherweise aber ist das nicht ganz so betrübend wie es aussieht, denn es wird dabei gelegentlich manche interessante Thatsache erlegt, die uns sonst noch lange entgangen wäre.

XII. *Bestimmung des Absorptionscoëfficienten der Chlorwasserstoffsäure für Wasser;*

von Dr. H. Deicke,
Oberlehrer an der Realschule in Mühlheim an der Ruhr.

1. Zweck der Untersuchung.

Die von Bunsen angewandte Methode, vermittelst des von ihm construirten Absorptiometers den Absorptionscoëfficienten von Gasen für Wasser und Alkohol zu bestimmen, ist nur dann anwendbar, wenn der Absorptionscoëfficient klein ist. Bei Gasen dagegen, welche vom Wasser in gröfsern Mengen absorbirt werden, oder welche das Quecksilber angreifen, ist ein anderes Verfahren einzuschlagen und Bunsen selbst theilt ein solches mit, wonach Carius den Absorptionscoëfficienten für Ammoniak bestimmt hat [1]). Besondere Vorsichtsmafsregeln erfordert jedoch hierbei namentlich die Bestimmung des specifischen Gewichts der gesättigten Lösung, deren Gehalt an absorbirtem Gas durch Maafsanalyse ermittelt wird.

Ich habe mich zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten der Chlorwasserstoffsäure eines ähnlichen Verfahrens bedient, jedoch dabei zwei wesentliche Veränderungen vorgenommen, nämlich erstens dem Absorptionsgefäfse eine Eintheilung gegeben, um zugleich die Volumenvermehrung des Wassers direct beobachten zu können, und zweitens die Wägung des ganzen Absorptionsgefäfses eingeführt, um auf diese Weise die Fehlerquellen möglichst zu beseitigen. Nach dieser Methode erhält man durch directe Wägung nicht blos das specifische Gewicht der gesättigten Lösung, sondern auch den Gehalt an gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Um mich von der Genauigkeit der Methode zu überzeugen, habe ich in einigen Fällen den Gehalt der gesättigten Lösung noch auf zwei verschiedenen Wegen durch Maafsana-

1) Bunsen, Gasometrische Methoden S. 178.

lyse ausgeführt und die so erhaltenen Resultate unter einander verglichen.

Als einen besondern Vortheil dieser Methode betrachte ich ferner den, dafs die Menge Wasser, welche zur Absorption verwendet wird, nur gering ist, wodurch eine vollständige Sättigung desselben leichter und sicherer herbeigeführt wird.

2. Beschreibung des Apparates und des Absorptionsverfahrens.

Der Apparat, dessen ich mich zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten bedient habe, ist folgender. In einem langhalsigen Kolben wird aus Kochsalz und Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure dargestellt; dieselbe geht zunächst durch eine zweihalsige Woulff'sche Flasche, in der sich concentrirte reine Chlorwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure befindet. Dieselbe hat den Zweck, zunächst mit übergerissene Schwefelsäure und übergehende wässrige Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten. Von dieser Flasche geht das Gas durch eine gekrümmte mit geschmolzenen Chlorcalciumstücken angefüllte Röhre, um dasselbe von beigemengtem Wasserdampf zu befreien, und dann in einen kleinen Kolben, welcher einen dreifach durchbohrten Kopf trägt und auf dessen Boden sich wiederum Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium befinden, um das Gas völlig zu trocknen. Durch die eine Röhre wird das Gas eingeleitet (sie reicht bis fast auf den Boden des Kolbens) und durch die zweite aus dem Kolben in das Absorptionsgefäfs geführt, während die dritte Röhre in ein mit Wasser angefülltes Glas geht. Beide Oeffnungen, durch welche das Gas aus dieser Flasche austreten kann, sind mit Quetschhähnen versehen, um beliebig die eine oder die andere schliefsen zu können. Das Absorptionsgefäfs bildet eine Glasröhre, welche unten rund zugeschmolzen und mit einer Theilung versehen ist. Dieselbe wird durch einen Retortenhalter gehalten und steht in einem geräumigen Glase, welcher das Kühlwasser enthält, dessen Temperatur durch ein in dasselbe eingetauchtes Thermometer bestimmt und stets auf derselben

Höhe gehalten wird. Neben diesem Glase befindet sich das Barometer.

Das Verfahren bei der Absorption selbst ist nun folgendes. Das Absorptionsgefäfs wird mit einem Stopfen verschlossen und gewogen, dann mit gut ausgekochtem destillirtem Wasser bis zu einem beliebigen Theilstriche gefüllt und in das Kühlwasser von bestimmter Temperatur getaucht, bis das Wasser in demselben dieselbe Temperatur, die das Kühlwasser hat, angenommen hat und nun, nachdem es mit kalten Fliefspapier sorgfältig getrocknet ist, wieder gewogen. Gleichzeitig notirt man den Theilstrich, bis zu welchem das Wasser in der Röhre reicht. Man erhält auf diese Weise das Gewicht und das Volumen des zur Absorption verwendeten Wassers.

Beim Beginn der Gasentwicklung wird die aus der Flasche in das Absorptionsgefäfs führende Röhre durch den Quetschhahn geschlossen und die in das mit Wasser gefüllte Glas führende Röhre geöffnet, so dafs also die in dem Apparate enthaltene Luft zunächst durch diese Röhre entweicht. Ist der ganze Apparat mit reiner trockner Chlorwasserstoffsäure angefüllt, was man an der vollständigen Absorption der in das Wasser tretenden Gasblasen sehen kann, so schliefst man diesen Quetschhahn und öffnet den, welcher die in das Absorptionsgefäfs führende Röhre bisher verschlofs. Sofort geht nun alle Säure durch das Wasser des Absorptionsgefäfses und wird zu Anfang gänzlich absorbirt.

Man hat bei dieser Einrichtung den Vortheil, dafs nicht erst eine grofse Menge Luft durch das Absorptionswasser geleitet wird und kann die Einleitung des Gases durch Stellung des Quetschhahns beliebig reguliren. Zu Anfang der Absorption schliefst man die in das mit Wasser gefüllte Glas führende Röhre ganz, sobald aber die Absorption ziemlich vollständig ist, also alle Gasblasen unabsorbirt durch das gesättigte Wasser gehen, so öffnet man denselben etwas, damit nicht etwa durch zu heftige Gasblasen Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäfse geschleudert werde. Ist die

Absorption vollendet, so öffnet man diesen Hahn wieder ganz, zieht die Glasröhre etwas aus dem Wasser und läfst noch etwas Gas nachströmen, um das in der Röhre durch Capillarität zurückgehaltene Wasser zu entfernen. Hierauf schliefst man das Absorptionsgefäfs durch denselben Stopfen wie früher, notirt den Theilstrich, bis zu welchem die Flüssigkeit reicht, und wägt sofort, nachdem man es mit kaltem Fliefspapier äufserlich ganz rein getrocknet hat. Ferner notirt man den Barometerstand und die Lufttemperatur.

Dieser Apparat kann zugleich dazu dienen, die schnelle Absorption der Chlorwasserstoffsäure durch Wasser zu zeigen, ohne das Gas vorher über Quecksilber aufzufangen, denn schliefst man, nachdem alle Luft aus dem Apparate entfernt ist, den Quetschhahn der Röhre, welche in das mit Wasser gefüllte Glas führt, so steigt das Wasser aus dem letztern sofort in der Röhre bis zum Quetschhahn in die Höhe.

3. Eintheilung der Absorptionsröhre.

Die von mir angewandte Absorptionsröhre hat eine Länge von 180^{mm} und eine lichte Weite von 12^{mm}; sie enthält ungefähr 20 CC. Wasser. Dieselbe ist in Theile getheilt, welche ein Ablesen von 0,1 CC. mit Sicherheit gestattet, während man noch kleinere Theile recht gut schätzen kann. Sie ist unten rund zugeschmolzen und die Numerirung der Theilung läuft zufällig nach dem zugeschmolzenen Ende zu. Im Folgenden werde ich diese Theile immer als Theilstriche bezeichnen, sobald sie nicht auf Cubikcentimeter reducirt sind. Um die Richtigkeit der Theilung zu prüfen und deren Anfangspunkt zu bestimmen, wurde ein kleines Glasgefäfs mit dicken Wänden und gut abgeschliffenem Rande mit Quecksilber gefüllt, mit einer matt geschliffenen Glasplatte abgestrichen und in die genau senkrecht gestellte Absorptionsröhre geschüttet. Etwa auftretende Luftblasen wurden mit einem trocknen Holzstabe entfernt. Dieses Eingiefsen wurde nun bis zur Füllung der Röhre fortgesetzt. Das Resultat war folgendes: Das Quecksilber reichte nach dem

ersten Eingiefsen bis zum Theilstriche 57,85; nach dem zweiten Eingiefsen bis zum Theilstriche 55,55; nach dem dritten Eingiefsen bis zum Theilstriche 53,25; nach dem vierten Eingiefsen bis zum Theilstriche 50,95 u. s. f. Die Differenz betrug genau für jede Quecksilbermenge 2,3 Theilstriche, so dafs hiernach also der Anfang der Röhre dem Theilstriche $57{,}85 + 2{,}3 = 60{,}15$ entspricht, der jedoch noch eine Correction vermöge des Meniskus des Quecksilbers zu erfahren hat. — Die Absorptionsröhre hatte ich aus einer längern getheilten Röhre gefertigt; sie trug zufällig diese hohen Zahlen an den Theilstrichen, welche ich auch beibehalten habe.

4. Verwandlung des Raumes eines Theilstriches in Cubikcentimeter.

Es kommt nun zunächst darauf an, den absoluten Werth eines Theilstriches im Cubikcentimeter ausgedrückt zu bestimmen. Dies geschieht durch folgende Betrachtung. Bezeichnet p das Gewicht des Quecksilbers im Maafsgefäfse, dessen Volumen v nach dem Vorigen gleich 2,3 Theilstrichen beträgt, α den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, t die Temperatur desselben bei der Wägung und s das specifische Gewicht des Quecksilbers, so ist:

$$1 \text{ Theilstrich} = \frac{p(1+\alpha t)}{sv} \text{ Gr. oder CC. Wasser bei } 4^\circ \text{ C.}$$

In dieser Gleichung sind α und s constante Gröfsen, nämlich $\alpha = 0{,}0001815$ und $s = 13{,}596$; v ist vorhin zu 2,3 bestimmt. Zur gröfst möglichen Genauigkeit dieser Verhältnifsgleichung wurde die Wägung des Quecksilbers 3mal bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und darnach jedesmal obige Gleichung berechnet. Das Mittel von 5 Wägungen bei 14° C. war $p = 31{,}499$ Gr.; danach berechnet sich der Werth von 1 Theilstriche nach obiger Formel zu 1,009857 CC.; das Mittel von 5 Wägungen des Quecksilbers im Maafsgefäfse bei 19° C. ergab $p = 31{,}4306$ Gr. und hiernach ergiebt sich der Werth von 1 Theilstriche = 1,008576 CC. Endlich war das Mittel von 3 Wägungen des Quecksilbers bei 20° C. $p = 31{,}430033$ Gr., also ver-

möge obiger Gleichung 1 Theilstrich = 1,00875 CC. Nimmt man nun das Mittel dieser drei Bestimmungen, so ergiebt sich folgende Verhältnifsgleichung:

1 Theilstrich = 1,009061 Gr. oder CC.

welche denn auch allen folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt ist.

5. Correction des Quecksilber-Meniscus.

Bei der eben ausgeführten Verwandlung der Theilstriche der Absorptionsröhre in Cubikcentimeter war nur die Kenntnifs des Volumens des Quecksilbers im Maafsgefäfse ausgedrückt in Theilstrichen der Absorptionsröhre erforderlich. Hierbei bewirkt der Meniscus des Quecksilbers keinen Fehler, da bei jeder Ablesung der oberste Rand des Meniscus als Theilstrich betrachtet wird. Anders dagegen gestaltet sich die Sache, wenn der Anfang oder das Ende der Theilung bestimmt werden soll; alsdann ist der Meniscus fortzuschaffen. Es geschieht dies nach Bunsen's Angabe sehr leicht, sobald man die Oberfläche des Quecksilbers mit einer verdünnten Quecksilbersublimatlösung übergiefst, indem sich dieselbe alsdann vollkommen ebnet. Da in den folgenden Absorptionsversuchen die verticale Stellung der Absorptionsröhre dieselbe ist, in der sie ausgemessen wurde, so braucht man den Fehler des Meniscus nur einmal in Abzug zu bringen.

Das Resultat dieser Bestimmung für die gebrauchte Absorptionsröhre ist nun folgendes. Das Quecksilber des Maafsgefäfses reicht in der Absorptionsröhre bis zum Theilstriche 57,85, wenn man den obern Rand des Meniscus abliest; mit Sublimatlösung übergossen ebnet sich dagegen das Quecksilber und reicht bis zum Theilstrich 57,95 (wie schon oben bemerkt wurde, geht die Theilung der Röhre von oben nach unten), so dafs also der Fehler des Quecksilbermeniscus = 0,1 Theilstrich ist. Hiernach berechnet sich der Anfang der Theilung zu 57,95 + 2,3 = 60,25, welcher auch allen folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt ist.

6. Correction des Wasser-Meniscus.

Während das Quecksilber in engen Röhren eine convexe Oberfläche besitzt, zeigt das Wasser in Glasröhren gerade die umgekehrte Erscheinung; es bietet eine nach unten gekrümmte, also hohle oder concave Oberfläche dar. Bei der Bestimmung des Höhenstandes in einer Röhre wird nun bei Quecksilber stets der höchste Punkt der Oberfläche, bei Wasser dagegen der niedrigste Punkt derselben als bestimmender Punkt angenommen. Damit bestimmt man aber nicht das absolute Volumen dieser Flüssigkeit genau, sondern erhält bei Quecksilber ein zu grofses, bei Wasser dagegen ein zu kleines Volumen. Da es sich aber bei den folgenden Beobachtungen stets um absolute Volumenbestimmungen handelt, so ist dieser Fehler natürlich stets in Rechnung zu bringen.

Wir haben im Vorigen gezeigt, wie man den Fehler des Quecksilbermeniscus bestimmt. Auf ähnliche Weise gelangt man beim Wasser nicht zum Ziele. Mehrfache Versuche führten nicht zu einem genauen Resultate und ich schlug defshalb den folgenden Weg der Rechnung ein, der zwar nicht so einfach als bei der obigen Bestimmung ist, jedoch eine gröfsere Genauigkeit für sich in Anspruch nimmt.

Die Absorptionsröhre wird zunächst leer gewogen, dann mit luftfreiem destillirten Wasser von einer bestimmten Temperatur theilweise so gefüllt, dafs die über dem Wasser befindlichen Wände der Röhre durchaus nicht benetzt werden. Zu dem Ende bediene ich mich beim Füllen eines Stechhebers mit feiner Spitze, die stets in der Mitte der Röhre gehalten wird und nur wenig unter die Oberfläche des Wassers reicht, indem sie beim Füllen langsam in die Höhe gezogen wird, so dafs auch beim Herausziehen derselben weder die Wand berührt, noch auch das Wasser merklich dadurch zum Sinken gebracht wird und so Wasser an den Wänden der Röhre hängen bleibt. Es wird auch auf diese Weise die Berührung des Wassers mit der Luft und also eine Absorption derselben so viel als möglich vermieden. Die Oberfläche des Wassers wird hierauf

mit untersten Punkte des Meniscus abgelesen und die Röhre mit dem Wasser gewogen.

Es sei das Gewicht des Wassers allein g, das Volumen in Theilstrichen der Absorptionsröhre ausgedrückt v, die Temperatur desselben t und das Volumen des Wassers bei t^0 C. gleich a_t, wobei dasselbe bei 4° C. gleich 1 gesetzt wird. Nach vorigen Bestimmungen ist 1 Gr. oder CC. Wasser gleich $\frac{1}{1,009061}$ Theilstrichen der Absorptionsröhre bei 4° C., also sind g Gr. Wasser gleich $\frac{G}{1,009061}$ Theilstrichen bei 4°, oder gleich $\frac{g a_t}{1,009061}$ Theilstrichen bei t^0. Diese Berechnung setzt eine vollkommen ebene Oberfläche des Wassers voraus; nun beträgt aber nach der Beobachtung das Volumen des Wassers im tiefsten Punkte des Meniscus gemessen v Theilstriche, also ist der Fehler des Wassermeniscus w ausgedrückt durch folgende Formel:

$$w = \frac{g a_t}{1,009061} - v.$$

Bei der folgenden Berechnung wurde der Werth von a_t, d. h. der Ausdehnungscoëfficient für Wasser aus der von Depretz berechneten Tabelle genommen, welche das Volumen des Wassers bei 4° C. = 1 setzt.

Tafel für den Werth des Wassermeniscus, berechnet aus den verschiedenen Beobachtungen.

No. des Versuchs	t	g	v	a_t	w
1	0	0,5295	7,40	1,0001269	0,06283
2	4	9,2965	9,15	1	0,06302
3	8	9,6060	9,47	1,0001216	0,05090
4	12	9,1040	8,97	1,0004724	0,05650
5	14	9,1880	9,05	1,0007146	0,06200
6	18	10,1630	10,05	1,00139	0,03570
7	18,25	9,4650	9,35	1,00144	0,04350
8	23	10,0395	9,95	1,00244	0,02360

Als Mittel dieser 8 Berechnungen ergiebt sich $w = 0,04975$ oder näherungsweise 0,05, welcher Werth allen folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt ist. Ich habe

ferner den Meniscus des mit Chlorwasserstoffsäure gesättigten Wassers gleich dem des reinen Wassers angenommen. Dieser Werth $w = 0{,}05$ ist also zu dem beobachteten Volumen des mit Säure gesättigten Wassers zu addiren. Bei der Volumenbestimmung des zur Absorption selbst verwandten Wassers habe ich dagegen den für jeden dieser Fälle berechneten Fehlerwerth w 1 bis 8 selbst addirt.

Die Bezeichnung der Beobachtungselemente, welche bei jeder Absorption notirt wurden, ist folgende:

Lufttemperatur T^{o} C.

Temperatur des Wassers bei der Absorption t^{o} C.

Gewicht der Absorptionsröhre und des Stopfens a Gr.

Gewicht der Absorptionsröhre, des Stopfens und des zur Absorption verwandten Wassers b Gr.

Das Wasser reicht in der Absorptionsröhre bis zum Theilstriche c.

Gewicht des Glases, Stopfens und der wässrigen Säure nach der Absorption d Gr.

Die wässrige Säure reicht nach der Absorption bis zum Theilstriche e.

Reducirter Barometerstand f^{mm}.

No des Versuchs	T	t	a	b	c	d	e	f
1	10	0	25,095	32,6245	52,85	38,822	49,2	738
2	11	4	25,097	34,3935	51,1	41,8055	46,8	759
3	12,5	8	25,097	34,703	50,78	42,198	46,39	765
4	13	12	25,095	34,199	51,28	41,145	47,2	762
5	23	14	25,097	34,285	51,2	41,168	47,1	762,5
6	21	18	25,095	35,258	50,2	42,722	45,8	765,5
7	20	18,25	25,096	34,561	50,9	41,495	46,8	764,5
8	20	23	25,095	35,1345	50,3	42,267	46,1	767,25

8. Berechnung des Absorptionscoëfficienten.

Es kam zunächst darauf an, die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten von so wenig Beobachtungselementen als möglich abhängig zu machen, um den Beobachtungsfehler möglichst klein zu erhalten. Zunächst ist es

durch die Einführung der getheilten Absorptionsröhre möglich geworden, den Absorptionscoëfficienten unmittelbar zu bestimmen, ohne vorher das specifische Gewicht der gesättigten Lösung zu berechnen. Es reicht ein einziger Versuch hin, nicht allein den Absorptionscoëfficienten, sondern auch das specifische Gewicht, den Procentgehalt an gasförmiger Säure und die durch die Absorption bewirkte Volumenvermehrung des Wassers zu berechnen.

Es sey das zur Absorption verwandte und mit Hülfe der Tafel in §. 6 berechnete Wasservolumen gleich m Theilstrichen, so sind dieselben nach §. 4 gleich 1,009061 m CC.; es sey ferner das Gewicht der von diesem Volumen Wasser absorbirten Chlorwasserstoffsäure p Gr., welches als Gewichtszunahme des Wassers nach der Absorption durch die Waage ermittelt wird. Nimmt man nun das specifische Gewicht der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure bezogen auf atmosphärische Luft zu 1,2474 (nach Regnault), das der Luft zu $\frac{1}{773}$ bezogen auf Wasser, nennt den beobachteten Barometerstand f, den Normalbarometerstand 760^{mm}, so findet man den Absorptionscoëfficienten durch folgende Betrachtung. 1,009061 CC. Wasser haben p Gr. Chlorwasserstoffsäure bei f^{mm} Barometerstand absorbirt, also hat 1 CC. Wasser $\frac{p}{1{,}009061\,m}$ Gr. oder $\frac{p.773}{1{,}009061\,.\,m\,.\,1{,}2474}$ CC. Chlorwasserstoffsäure bei dem Barometerstande von f^{mm}, also $\frac{p.773.760}{1{,}009061\,.\,m\,.\,1{,}2474\,f}$ CC. bei normalem Drucke absorbirt.

Der Absorptionscoëfficient α, d. h. die Zahl, welche angiebt, das wievielfache Volumen gasförmiger Chlorwasserstoffsäure von 1 CC. Wasser bei $t°$ C. und dem normalen Barometerstande von 760^{mm} absorbirt ist, wird demnach berechnet durch folgende Formel:

$$\alpha = \frac{p\,.\,773\,.\,760}{1{,}009061\,.\,m\,.\,1{,}2474\,.\,f'}$$

wo p das Gewicht der absorbirten gasförmigen Chlorwasserstoffsäure, m die Anzahl Theilstriche der Absorptionsröhre, welche mit Wasser angefüllt waren und f den Ba-

rometerstand während der Absorption bezeichnet. Berechnet man den constanten Factor in der Formel für α, so findet man

$$\alpha = \frac{p}{m.f}.\ 466734{,}6, \text{ worin } \lg 466734{,}6 = 5{,}6690700 \text{ ist.}$$

Aus der Tafel der Beobachtungselemente berechnet sich hiernach folgende Tafel für den Absorptionscoëfficienten α.

No. des Versuchs	t	p	m	f	α
1	0	6,1975	7,46283	738	525,202
2	4	7,4128	9,21302	759	494,722
3	8	7,4950	9,52090	765	480,288
4	12	6,9460	9,02650	762	471,336
5	14	6,8830	9,11200	762,5	462,375
6	18	7,4640	10,08570	765,5	451,222
7	18,25	6,9340	9,39350	764,5	450,660
8	23	7,1325	9,97360	767,25	435,034

9. Berechnung der Volumenvermehrung des Wassers durch die Absorption.

Es sey m das Volumen des Wassers, welches zur Absorption verwandt wird und zwar ausgedrückt in Theilstrichen der Absorptionsröhre; es sey ferner n das Volumen des Wassers nach der Sättigung mit der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure, also das Volumen der wässrigen Säure, ebenfalls ausgedrückt in Theilstrichen der Absorptionsröhre, so ist die Volumenvermehrung vermöge der Absorption $n - m$ für m Theilstriche, also beträgt die Zunahme des Wassers z überhaupt

$$z = \frac{n-m}{m}.\ 100$$

Procent. Diese Volumenzunahme hängt natürlich ausser von der Temperatur t des Absorptionswassers von dem bei jedem Versuche stattgehabten Barometerstande f ab und ist in der folgenden Tafel nicht auf den Barometerstand reducirt; ferner sey hier wiederholt, dafs bei den Werthen von n der Fehler des Wassermeniscus der Absorptionsröhre 0,05, dagegen bei m der durch Wägung bestimmte Werth aus der vorigen Tafel in Rechnung gebracht ist.

No. des Versuchs	t	f	m	n	z
1	0	738	7,46283	11,40	48,737
2	4	759	9,21302	13,50	46,532
3	8	765	9,52090	13,91	46,100
4	12	762	9,02650	13,10	45,128
5	14	762,5	9,11200	13,20	44,864
6	18	765,5	10,08570	14,50	43,768
7	18,25	764,5	9,39350	13,50	43,716
8	23	767,25	9,97360	14,20	42,876

10. Berechnung des Gehalts der gesättigten Lösung an gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.

Es sey p das Gewicht der absorbirten gasförmigen Chlorwasserstoffsäure in Grammen ausgedrückt und q das Gewicht der gesättigten Lösung, so ist der Gehalt der wäfsrigen Säure an gasförmiger c ausgedrückt in Procenten, bestimmt durch folgende Formel:

$$c = \frac{p}{q} . 100.$$

No. des Versuchs	t	f	p	q	c
1	0	738	6,1975	13,7270	45,148
2	4	759	7,4120	16,7085	44,361
3	8	765	7,4950	17,1010	43,828
4	12	762	6,9460	16,0500	43,277
5	14	762,5	6,8830	16,0710	42,829
6	18	765,5	7,4640	17,6270	42,344
7	18,25	764,5	6,9340	16,3990	42,283
8	23	767,25	7,1325	17,1720	41,536

11. Berechnung des Gewichts der von 100 Gr. Wasser absorbirten gasförmigen Chlorwasserstoffsäure.

Bezeichnet g das Gewicht des zur Absorption verwandten Wassers, p das Gewicht der bei t^0 und einem Barometerstande von f^{mm} absorbirten gasförmigen Chlorwasserstoffsäure, so haben g Gr. Wasser p Gr. Säure, als 1 Gr. Wasser $\frac{p}{g}$ Gr. und 100 Gr. Wasser $\frac{p}{g} . 100$ Gr. Chlorwasserstoffsäure absorbirt; bezeichnet man diese Gröfse mit k, so ist:

$$k = \frac{p}{g} . 100.$$

No. des Versuchs	t	f	p	g	k
1	0	738	6,1975	7,5295	82,3096
2	4	759	7,4120	9,2965	79,7287
3	8	765	7,4950	9,6060	78,0241
4	12	762	6,9460	9,1040	76,2961
5	14	762,5	6,8830	9,1880	74,9130
6	18	765,5	7,4640	10,1630	73,4429
7	18,25	764,5	6,9340	9,4650	73,2593
8	23	767,25	7,1325	10,0395	71,0445

12. Berechnung des specifischen Gewichts der gesättigten Lösung.

Es sey m das Volumen des zur Sättigung verwandten Wassers in Theilstrichen der Absorptionsröhre ausgedrückt und g das Gewicht desselben; ferner sey n das Volumen der gesättigten Lösung, ebenfalls in Theilstrichen der Absorptionsröhre ausgedrückt, und l das Gewicht derselben, so findet man das specifische Gewicht durch folgende Betrachtung. m Theilstriche Wasser wiegen g Gr., also 1 Theilstrich wiegt $\frac{g}{m}$ Gr.; n Theilstriche wässriger Säure wiegen l Gr., also 1 Theilstrich wiegt $\frac{l}{n}$ Gr., mithin ist das specifische Gewicht s, welches das Verhätnifs der Gewichte gleicher Volumina beider Flüssigkeiten ausdrückt, bestimmt durch die Formel:

$$s = \frac{l}{n} : \frac{g}{m} \text{ oder } s = \frac{lm}{ng}.$$

No. des Versuchs	t	f	m	g	n	l	s
1	0	738	7,46283	7,5295	11,10	13,727	1,22572
2	4	759	9,21302	9,2965	13,50	16,7085	1,22655
3	8	765	9,52090	9,6060	13,91	17,101	1,21851
4	12	762	9,02650	9,1040	13,10	16,050	1,21476
5	14	762,5	9,11200	9,1880	13,20	16,071	1,20743
6	18	765,5	10,08570	10,1630	14,50	17,627	1,20641
7	18,25	764,5	9,39350	9,4650	13,50	16,399	1,20556
8	23	767,25	9,97360	10,0395	14,20	17,172	1,20136

13. Bestimmung des Procentgehalts der gesättigten Lösung durch Maafsanalyse.

Um den Procentgehalt der gesättigten Lösung, welcher im Vorigen durch einfache Wägung ermittelt wurde (und

dieser gebührt gewifs der Vorzug), auch auf andere Weise zu ermitteln und zu controliren, habe ich die gesättigte Lösung in einigen Fällen sofort zu 500 CC. verdünnt und dieselben der Maafsanalyse unterworfen. Ich habe diese in 2 Versuchsreihen mit Kalilauge, deren Gehalt durch Kleesäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt war, bestimmt war, und in einer dritten Versuchsreihe durch salpetersaures Silberoxyd, dessen Gehalt durch krystallisirtes Seinsalz bestimmt war, ausgeführt, und bei der letzteren chromsaures Kali als Indicator angewendet. In der folgenden Tafel haben die Buchstaben folgende Bedeutung.

Es ist t die Temperatur, bei der die Absorption stattgefunden hat, l das Gewicht der wässrigen Säure nach der Absorption, p, das durch Wägung gefundene Gewicht der absorbirten gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und c_1 dasselbe in Procenten der wässrigen Säure ausgedrückt; ferner ist p_2 das in der ersten Versuchsreihe durch Maafsanalyse vermittelst Kalilauge bestimmte Gewicht der absorbirten Chlorwasserstoffsäure und c_2 dasselbe in Procenten der wässrigen Säure; ferner ist p_3 das Gewicht der in der zweiten Versuchsreihe durch Maafsanalyse vermittelst Kalilauge bestimmte Gewicht der absoluten Chlorwasserstoffsäure und c_3 dasselbe in Procenten der wässrigen Säure, und endlich ist p_4 das Gewicht der durch Maafsanalyse vermittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmten Chlorwasserstoffsäure und c_4 dasselbe in Procenten der wässrigen Säure.

Folgende Tafel giebt eine Vergleichung der erhaltenen Resultate.

No. des Versuchs	t	l	p_1	c_1	p_2	c_2	p_3	c_3	p_4	c_4
1	14	16,071	7,883	42,829	6,9186	43,050	6,9143	43,023	6,8805	42,813
2	18	17,627	7,464	42,344	7,4927	42,507	7,4852	42,464	7,4942	42,515
3	18,25	16,399	6,934	42,283	6,9693	42,498	6,9693	42,498	6,9824	42,578
4	23	17,172	7,1925	41,536	7,1892	41,865	7,1469	41,619	7,1758	41,787

XIII. *Ueber krystallisirtes Natronhydrat;*

von Otto Hermes.

Man hat bis jetzt die Zusammensetzung eines krystallisirten Natronhydrats nicht mit Sicherheit gekannt.

Berzelius[1]) giebt an, dafs dasselbe aus einer concentrirten wässrigen Auflösung bei starker Kälte in vierseitigen Tafeln krystallisire, die bei Erhöhung der Temperatur wieder schmelzen. Er setzt hinzu, dafs ihr Wassergehalt nicht untersucht sey. Etwas Aehnliches sagt Leop. Gmelin[2]).

Die ersten Krystalle eines krystallisirten Natronhydrats erhielt ich aus einer concentrirten Lösung desselben bei einer Temperatur von — 8° C. Bei fortgesetzten Versuchen gelang es mir, sie aus einer Natronlösung von dem spec. Gew. 1,385 bei 0° zu erhalten. Die Krystalle schiefsen oft in bedeutender Gröfse an; sie sind glasartig, vollkommen durchsichtig und farblos. Schon bei einer Temperatur von + 6° fangen sie an zu schmelzen, ziehen schnell Kohlensäure aus der Luft, langsamer Wasser an. Das bei 6° geschmolzene krystallisirte Natronhydrat hat das spec. Gewicht von 1,405. Es kann das Hydrat auch sehr rein aus Lösungen desselben erhalten werden, die nicht rein sind, und schwefelsaures Natron und Chlornatrium enthalten.

Den Wassergehalt der Krystalle bestimmte ich nach verschiedenen Methoden und fand, dafs das krystallisirte Natronhydrat mit 8 At. Wasser zusammengesetzt ist.

1. Titrirmethode.

8,035 Gr. der Krystalle erforderten 159,5 CC. Schwefelsäure, die in einem Kubikcentimeter 0,0195 wasserfreie Säure enthielt. Die angewandte Menge der Schwefelsäure entspricht 2,410 Gr. reinen Natrons oder 29,99 Procent.

1) Lehrbuch der Chemie Bd. 2, S. 90, 5. Aufl.

2) Handbuch der Chemie Bd. 2, S. 46.

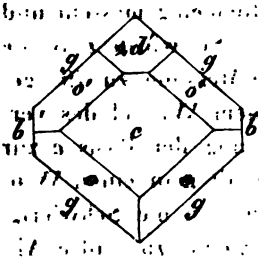
2. Bestimmung als schwefelsaures Natron.

2,831 Gr. der Krystalle gaben 1,924 Gr. in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniumoxyd geglühtes schwefelsaures Natron, entsprechend 0,840 Gr. reinen Natrons oder 29,67 Procent.

Hieraus ergiebt sich für das krystallisirte Natronhydrat die Formel $NaO + 8HO$, welche verlangt 30,09 Procent Natron.

Als die Krystalle sechs Wochen hindurch im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestanden, hatten sie gerade die Hälfte des Wassers verloren, und enthielten 4 Atome Wasser.

Herr Professor G. Rose war so freundlich, die Krystallform des Natronhydrats zu bestimmen.



Die Krystalle sind zwei- und eingliedrig, sie bilden rhombische Prismen g (in nebenstehender Figur) mit Winkeln von 98° an den vordern Seitenkanten, die an den schärfern Seitenkanten durch die Fläche b schwach abgestumpft sind. An den Ecken findet sich bei ihnen eine schiefe Endfläche c, die auf der stumpfen Seitenkante des Prismas unter einem Winkel von 104° aufgesetzt ist; eine hintere schiefe Endfläche $2d$, die auf der hintern stumpfen Seitenkante unter einem Winkel von 137° aufgesetzt ist, und ferner Abstumpfungsflächen o und o' der stumpfern und der schärfern Endkanten, welche die schiefe Endfläche c mit den Flächen des verticalen Prismas bildet. Die Kanten zwischen o und o' liegen in einer der Querfläche parallelen Ebene, die Kanten von o' mit $2d'$ sind parallel den Kanten von $2d'$ mit der gegenüberliegenden Fläche g. Die Ausdrücke für die Flächen sind also:

$$o = (a : b : c)$$
$$o' = (a' : b : c)$$
$$c = (\infty a : \infty b : c)$$
$$g = (a : \infty b : c)$$
$$2d' = (a' : \infty b : 2c)$$

Die Krystalle sind durch Vorherrschen von *c* stets tafelartig, die Flächen *g* erscheinen daher meistens nur als schmale Abstumpfungsflächen der Seitenkanten des durch die Flächen *o* und *o'* gebildeten zwei- und eingliedrigen Octaëders. Nach diesen Flächen des verticalen Prismas sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar, die Flächen sind alle glatt und glänzend, die Krystalle von bedeutender Gröfse, zwischen den Flächen *b* oft über einen Zoll grofs. Die Krystalle würden daher bei ihrer Gröfse und der Glätte ihrer Flächen leicht zu bestimmen seyn, wenn sie nicht so äufserst zerfliefslich und dabei so ätzend wären, dafs sie mit bloſsen Fingern nicht lange gehalten werden können.

Wiewohl daher über die Lage der Kanten und Flächen kein Zweifel seyn kann, so sind doch die Winkel nur als Näherungswerthe zu betrachten; auch stimmen gemessene und berechnete Winkel nicht ganz überein. So wurde z. B. die Neigung von *c* zur Fläche *g* durch die Messung zu 79° gefunden; berechnet man sie aber aus dem Winkel des verticalen Prismas von 98° und der Neigung der Basis *c* zur stumpfen Seitenkante von 104°, so erhält man einen Winkel von 79 ,39', was indessen, wenn man die Schwierigkeiten der Messung bedenkt, immer keine zu grofse Abweichung ist.

XIV. *Ueber das chemische Verhalten des Meteoreisens gegen Säuren;* *von Reinhold v. Reichenbach.*

Wenn man ein Meteoreisen, (wie Cosby, Arva usw.) *mit sehr verdünnter* Salzsäure, Schwefelsäure oder mit Essigsäure längere Zeit, mehrere Wochen, kalt digerirt, so zerfällt es allmählich und man erkennt leicht unter einer Menge schwarzgrauer feiner und grober unregelmäfsiger und eckiger *Körnchen* eine Anzahl mehr weniger dünner, fast wei-

fest *Plättchen*, welche man als ungeätzten Taenit herauslesen und messen kann.

Wendet man bei dieser Digestion von Zeit zu Zeit einige *Wärme* an bis zum Kochen der Flüssigkeit, so nehmen diese Plättchen darin allmählich ab und verschwinden endlich, während gleichzeitig die eckigen Körner kleiner werden, und theils in ein schwärzliches Pulver übergehen, theils eine Art groben schwarzen Sand darstellen. Das feinere Pulver zeigt theilweise metallischen Glanz, am besten unter Wasser und in der Sonne betrachtet.

Man erhält auf diese Weise mit *sehr verdünnter* Säure einen Rückstand, der beiläufig 10 Proc. des aufgelösten Meteoriten (Cosby) beträgt.

Die Untersuchung des ebenso aus Arva-Eisen gewonnenen Rückstandes (der 10 Proc. betrug), zeigte ausser Eisen und Nickel einen Gehalt von fast 1 Proc. *Phosphor*. (Ein Abgang von etwa 3 Proc. war dem Sauerstoff zuzuschreiben, der durch Rosten des Rückstandes herein gekommen war. Dieser muss beim Filtriren desselben durch Alkohol hintangehalten werden).

Behandelt man weiter jene mit verdünntester Säure erhaltenen 10 Proc. Meteoreisen-Rückstand mit *stärkeren Säuren*, namentlich concentrirter Salzsäure, und wendet einige Stunden Kochhitze an, so gelingt es, seine 10 Proc. auf beiläufig 2 Proc. zu reduciren, welche sich nun als ein feines, *theilweise glänzendes*, im Ganzen *schwarz* aussehendes *Pulver* darstellen, aus sehr kleinen Körnchen bestehend (die einzeln mehr stahlgrau erscheinen).

Dieser schwarze, feinkörnig pulverige Rückstand ist es, welcher von Rammelsberg *Schreibersit* genannt wurde; (während Haidinger den Taenit als Schreibersit bezeichnet). Derselbe enthielt, aus Cosby gewonnen, nach meiner Analyse (von 1861) 4 bis 5 Proc. *Phosphor* neben Eisen und Nickel. (Schwefel fehlt darin). Er ist somit die reichste Phosphorverbindung im Meteoreisen, wahrscheinlich die einzig vorhandene.

Vergleicht man nun den *Phosphorgehalt* des ersten

(10procentigen) Rückstandes, gleich fast 1 Proc., mit dem des letzten Rückstandes, gleich fast 5 Proc. Phosphor, so bemerkt man leicht, dafs der Phosphorgehalt dieses ersten Rückstandes ziemlich *unverändert* durch die Einwirkung der stärkeren Säure geblieben ist. Denn wenn die Masse von 10 sich auf zwei vermindert hätte, ohne Phosphor zu verlieren, so würde sie in solchem Fall, in diesem letzten Rest nothwendig 5mal mehr Phosphor relativ enthalten als zuvor; d. h. die übrigen zwei Theile werden 5mal 1 Proc. oder 5 Proc. Phosphor enthalten müssen, wenn 10 Theile 1 Proc. Phosphor enthielten. Nachdem durch die Analyse in den beiden Massen der Rückstände wirklich dieses Verhältnifs von Phosphor schliefslich gefunden wurde, so folgt, dafs bei der Behandlung des ersten Rückstandes mit starker Salzsäure doch nur sehr wenig Phosphor verhältnifsmäfsig in Auflösung übergegangen seyn kann. Eine *kleine* Menge Phosphor wird indessen stets mitgelöst, wie man sich durch Reaction auf die Lösungsflüssigkeit überzeugen kann, welche stets die Anwesenheit von Phosphor anzeigt.

Was den letzten Rückstand, gleich 2 Proc. des Meteoreisens, betrifft, so läfst sich derselbe nur durch die *stärksten Säuren*, namentlich concentrirte *Salpetersäure* oder Königswasser in der Hitze rasch gänzlich zersetzen, während die Anwendung blofser Salzsäure nicht zum Ziel führt oder jedenfalls einer unendlich langen Zeit der Digestion bedürfte. (Denn es wurde allerdings die Beobachtung gemacht, dafs einige (3) Grm. Cosby in kalter concentrirter Salzsäure in Zeit von zwei Jahren fast vollständig sich gelöst hatten bis auf einen höchst geringen, fast nur kohlenhaltigen Rest).

Aus diesen Erfahrungen folgt, dafs es eine vergebliche Mühe seyn dürfte, mittelst was immer für *sehr schwacher* und langsam wirkender Reagentien der hypothetischen constanten Verbindung von *Phosphor-Nickeleisen* aus den Eisen-Meteoriten rein ausscheiden und isolirt darstellen zu wollen. Denn diese Phosphorverbindung ist es, welche solchen schwachen Angriffen nicht allein für sich selbst Wider-

stand leistet, sondern auch das sie einschliefsende oder umhüllende weiche Eisen und Nickel kräftig gegen Auflösung zu schützen scheint, das dieser aufserdem offen ausgesetzt wäre. Denn nur auf diese Weise läfst sich erklären, dafs selbst nach einem längere Zeit fortgesetzten Kochen eines Meteoreisens mit sehr verdünnter Säure im Ueberschufs doch ein unlöslicher Rückstand von etwa 10 Proc. des Meteoreisens verbleibt, welcher bei der Analyse kaum 1 Proc. Phosphor zeigt.

Uebrigens scheint bemerkenswerth, dafs die von schwacher Säure verbleibenden 10 Proc. vom Meteoreisen aufser wenig feinerem Pulver eine Masse kleiner Körner darstellen, welche früher offenbar durch leicht lösliches, also reineres Nickeleisen, so zu sagen verkittet waren. Man darf demnach annehmen, dafs in jenen Körnern das reine Phosphornickeleisen in *fein vertheiltem Zustande* vorhanden seyn müsse, wodurch ihr gröfserer Widerstand gegen den Angriff der verdünnten Säure bedingt scheint.

Was das sogenannte *Glanzeisen* (den *Lamprit*) betrifft, welches beim Schliff und Aetzen gewisser Meteoriten, (namentlich Arva) sich zeigt, so war es nicht möglich, selbst durch die schwächsten Reagentien, solches isolirt zu erhalten; es verschwindet bei längerer Behandlung stets und es bleiben nur die schon erwähnten Rückstände: *zuerst* weifse Plättchen (Taenit) nebst vielen schwarzen oder grauen Körnern und *endlich* das feine schwarze Pulver (Schreibersit). Es wäre indessen möglich, dafs das Glanzeisen oder Lamprit in Folge eines stellenweise *gedrängteren Zusammenstehens* der schwerlöslichen Körner aufträte oder als solches sich darstellte, nach deren Trennung durch das allmähliche Eindringen der schwachen Säure in das sie verbindende reine Eisen es verschwinden würde.

Der Taenit, welcher dem Angriff verdünnter Säuren in der Wärme noch weniger widersteht als die schwarzen Körner, unterscheidet sich von diesen, auch durch einen geringern Phosphorgehalt (nur etwa $\frac{1}{4}$ Proc.): Man sieht daher deutlich, wie mit dem Phosphor die Schwerlöslichkeit

dieser Substanzen fortwährend zunimmt. Dagegen wurde im Taenit (von Cosby) etwas Schwefel gefunden, der anderswo fehlt.

XV. *Die magnetische Declination von Lemberg; vom Dr. Alois Handl,*

Professor der Physik an der Universität zu Lemberg.

Im Jahre 1857 fand Hr. K. Kreil:

am 23. August 9^h Morg. 8° 16′ 42″ westl.
» 24. » 3^h Nachm. 8° 17′ 6″ »

Im Jahre 1858 fand Hr. Dr. v. Urbański im Mittel aus 6 Bestimmungen am 5. bis 17. Oktober:

8° 6′ 24″

(mit dem gröfsten Werthe von 8° 13′ 51,3″ am 5. Oktober 1^h Nachm. und dem kleinsten 7° 58′ 54,6″ am 10. Oktober 9^h,5 Vorm).

Im Jahre 1861 fand ich als Mittel aus 10 Bestimmungen vom 14. Oktober Nachm. bis 17. Oktober Nachm.:

8° 1′ 35″

(mit dem gröfsten Werthe am 15. 3^h 25^m Nachm. 8° 14′ 49″ und dem kleinsten am 17. 3^h 25^m Nachm. 7° 50′ 50″).

Im Jahre 1862 fand ich:

am 7. Juni Vormittags Mittel: 7° 56′ 4″
» 14. » » » 7° 51′ 15″
» 5. Juli » » 7° 50′ 11″
» 26. » » » 7° 44′ 37″
» 27. » » » 7° 46′ 26″

Am 16 Oktober von 9^h 21′ Vorm. bis 2^h 50′ Nachm.:

7° 48′ 41,6″

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1863. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIX.

I. *Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers;* von *Ludwig Wilhelmy.*

(Vorgetragen in der Sitzung der physik. Gesellschaft vom 24. April 1863).

Die aus dem Nachlafs von Wertheim veröffentlichte Untersuchung desselben über Capillarität [1]) führte zu dem für die Theorie ungemein wichtigen Resultat (welches übrigens durch eine kurze Mittheilung [2]) bereits bei Lebzeiten des Verfassers bekannt geworden war), dafs das Volum der an einem festen Körper capillar gehobenen Flüssigkeit nicht der Länge der Contact-Linie zwischen Flüssigkeit und fester Substanz einfach proportional, vielmehr auch von der Gestalt der letzteren, durch welche die Krümmung jener Linie bedingt wird, abhängig sey. —

Wertheim hatte die, pro Längen-Einheit der Contact-Linie gehobene Flüssigkeits-Menge überdiefs abhängig gefunden von der Oberflächen-Beschaffenheit der Wand, nämlich von dem Grade ihrer Politur, dagegen konnte er einen Einflufs der Substanz der Wand für die Fälle, auf welche sich seine Untersuchung erstreckte (Platin, Kupfer, Messing und Glas), nicht wahrnehmen.

Die Art und Weise, wie Wertheim die Verschiedenheit der pro Längen-Einheit gehobenen Flüssigkeits-Volume

1) *Annales de Ch. et Phys. T.* 63, *p.* 129.
2) *Comptes rend. T.* 44, *p.* 1022.

aus der verschiedenen Dicke der auf der Oberfläche der festen Substanz verdichteten und an derselben unverschieblich haftenden Flüssigkeits-Schicht zu erklären versucht, erscheint durchaus unklar und wenig befriedigend, die Thatsache selbst aber höchst interessant und daher eine Bestätigung derselben, womöglich auf einem anderen weniger umständlichen Wege, äufserst wünschenswerth. Ein solcher Weg schien sich durch eine Methode darzubieten, welche das Gewicht der an einem eingetauchten festen Körper capillar gehobenen Flüssigkeit pro Längen-Einheit der Contakt-Linie unmittelbar durch Wägungen zu bestimmen gestattet. Man gelangt zu dieser Methode zunächst durch eine einfache Betrachtung, findet aber ihre theoretische Begründung auch ausführlich bei Poisson *Theorie de l'action capillaire p.* 167.

Wird ein, an dem einen Arm einer Wage aufgehängter fester Körper bis zu einer gewissen Tiefe in eine benetzende Flüssigkeit eingetaucht, so verliert er bekanntlich so viel an seinem Gewicht als die Flüssigkeit wiegt, welche er verdrängt; anderseits kommt aber zu seinem, den einen Arm des Hebels belastenden Gewichte noch das des Flüssigkeits-Volums hinzu, welches aus dem allgemeinen Niveau durch capillare Erhebung herausgezogen und nun an der Wand des hebenden Körpers aufgehängt ist.

Nennt man P das Gewicht des Körpers in Luft, Π das Gewicht, welches ihm das Gleichgewicht hält, wenn er bis zu einem bestimmten Punkte eingetaucht ist, so dafs sich der Antheil ν seines Gesammt-Volums innerhalb der Flüssigkeit befindet, ferner V das Gewicht des verdrängten, A das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeits-Volums, so ist offenbar: $\Pi = P - V + A$. Hierin sind Π und P unmittelbar durch die Wägung gegeben, A ist $= \alpha\lambda$, wenn λ die Länge der Berührungslinie zwischen festem Körper und Flüssigkeit, α das Gewicht der pro Längen-Einheit der Berührungslinie gehobenen Flüssigkeits-Menge, also diejenige Gröfse auf deren Ermittelung es uns wesentlich ankommt.

V das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ist $= \nu s$, wenn s das spec. Gewicht der Flüssigkeit, oder vielmehr, wenn man annimmt, dafs der feste Körper auf der Flächen-Einheit seiner Oberfläche o einen gewissen Antheil β der Flüssigkeit verdichtet: $= \nu s - o\beta$. Dafs eine solche Verdichtung der Flüssigkeiten auf den Oberflächen fester Körper erfolgt, nimmt die Poisson'sche Capillaritäts-Theorie bekanntlich an, sie betrachtet diese Verdichtung sogar als wesentlich für den ganzen Vorgang, auch anderweitige Beobachtungen, namentlich auf spec. Gewichtsbestimmungen an Pulvern bezügliche Thatsachen sprechen hierfür. Vielleicht bieten unsere Untersuchungen Gelegenheit, darüber Auskunft zu erhalten, ob eine derartige Verdichtung stattfindet, und welche Werthe dieselbe annimmt, für den Augenblick wollen wir davon absehen und einfach $V = \nu s$ setzen. Wie man sieht läfst sich eben die Gröfse α aus obiger Gleichung finden, ausgedrückt in direct durch Beobachtung, d. h. durch Wägung und Messung zu bestimmenden Gröfsen: $\alpha = \frac{\Pi - P + \nu s}{\lambda}$.

Diese Bestimmung von α, d. h. von der Gewichts-Menge der an der Contactlinie zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten capillar gehobenen Flüssigkeit, sollte hier zunächst nur zur Prüfung der Wertheim'schen Resultate ausgeführt werden, indessen scheint dieselbe überhaupt wichtig zur Charakteristik der Cohäsions-Verhältnisse verschiedener Flüssigkeiten, zu welchen jene Gröfse α offenbar in einer gewissen Beziehung steht, die wir hier einer kurzen Erörterung unterziehen wollen.

Da es zunächst nicht unsere Absicht ist ausführlicher auf die Theorie der Capillarität und auf die derselben zu Grunde liegenden Anschauungen einzugehen, so genügt es, daran zu erinnern, dafs man nach der jetzt allgemein angenommenen Auffassung die Oberfläche der benetzbaren festen Substanz, an welcher die Flüssigkeit aufsteigt, sich überzogen denkt mit einer mehr oder weniger verdichteten, unverschieblich an derselben haftenden Flüssigkeits-Schicht,

von welcher das capillar gehobene Volum durch den innern Zusammenhang der Flüssigkeits-Theile getragen wird. Die Gröfse der Anziehung, mit welcher jene verdichtete Schicht nach einer der Schwere entgegengesetzten Richtung auf die gehobene Flüssigkeit wirkt, und wodurch sie dem Gewicht der letzteren das Gleichgewicht hält, wird abhängig seyn *erstens*: von der chemischen Natur der Flüssigkeit und von den, durch dieselbe bedingten, die innere Cohäsion der Flüssigkeit vermittelnden Molecular-Kräften; *zweitens*: von dem Grade der Verdichtung jener Schicht; *drittens*: von dem Winkel, unter welchem die gehobene Flüssigkeit in letztere verläuft.

Hiernach leuchtet ein, dafs man das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeits-Volums nicht unmittelbar als Maafs der innern Flüssigkeits-Cohäsion betrachten kann, dagegen wird dasselbe offenbar den Werth der durch die oben erwähnten Verhältnisse mitbestimmten Capillaritäts-Constanten angeben. Diese Constante, welche das capillare Verhalten charakterisirt, zu ermitteln für verschiedene Flüssigkeiten wird also unsere Methode geeignet seyn. Ebenso wie die Cohäsion wird auch sie von der chem. Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig seyn, insofern auch das Maafs der Verdichtung und die Gröfse des Berührungs-Winkels durch letztere bedingt ist, jedenfalls mufs aber das Gesetz der Abhängigkeit ein anderes seyn, schon deshalb, weil die Verdichtung und mithin auch jener Winkel zugleich von der Beschaffenheit der verdichtenden festen Substanz abhängig seyn wird, woraus dann zu schliefsen ist, dafs die Capillar-Constante für ein und dieselbe Flüssigkeit verschiedene Werthe annehmen kann, je nach der Substanz des festen Körpers, mit welchem dieselbe in Berührung steht, was in Betreff der innern Flüssigkeits-Cohäsion nicht möglich ist.

Aus dieser kurzen Betrachtung ergiebt sich, in wie weit es für die wichtige, neuerdings vielfach in den Vordergrund der Wissenschaft getretene Frage nach dem Zusammenhange zwischen chemischer Zusammensetzung und durch dieselbe

bedingten physikalischen Eigenschaften von Interesse seyn kann, unsere Wägungs-Methode zur Vergleichung des capillaren Verhaltens verschiedener chemischer Verbindungen anzuwenden, deren Zusammensetzung in einer bestimmten einfachen Beziehung zu einander steht. Für jetzt benutzen wir dieselbe, wie gesagt, nur zur Beantwortung der durch die Wertheim'sche Arbeit angeregten Fragen. Diese formuliren wir näher wie folgt:

Ist für ein und dieselbe Flüssigkeit bei derselben Temperatur die Menge der, an einer durch dieselbe benetzten festen Wand pro lineare Einheit der Berührungscurve capillar gehobenen Flüssigkeit *caeteris paribus* abhängig von der chemischen Natur der festen Substanz? Ist dieselbe abhängig von der physikalischen Beschaffenheit, in Sonderheit von dem Grade der Politur oder Rauhigkeit der Oberfläche dieser letzteren? Endlich: ist sie abhängig von der Krümmung jener Berührungscurve?

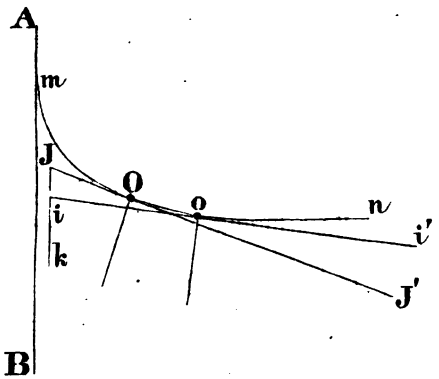
Das Verfahren, welches zur Ermittelung der capillar gehobenen Flüssigkeits-Gewichte angewendet wurde, war nun folgendes:

Auf Platten und Cylindern der anzuwendenden festen Substanzen von genau ermittelten Dimensionen wurden in beliebigen aber ebenfalls genau bestimmten Abständen untereinander möglichst parallele Linien gezogen. Auf diesen Platten oder Cylindern wurden Klemmschrauben oder Ringe, welche durch Reibung hafteten, verschoben, an denen Indices aus Silberdraht befestigt waren, deren Spitzen mit Genauigkeit auf eine der oben erwähnten Linien eingestellt werden konnten. Die so vorbereiteten Platten oder Cylinder, wurden durch eine passende Vorrichtung an der Unterfläche der Schaale einer zu hydrostatischen Wägungen vorgerichteten, sehr genauen Wage aufgehängt, und zwar waren bei den Platten diese, an den beiden Enden der oberen Kante durch ein eingreifendes Häkchen befestigte Aufhängungsfäden über je eine Rolle an den Enden des tragenden Bügels geschlungen, durch deren Drehungen das entsprechende Platten-Ende nach Bedürfniſs gesenkt und ge-

hoben werden konnte, bis eine horizontale Stellung der auf den Platten eingerissenen Striche erreicht war. Fig. 12 auf Tafel II wird genügen eine Vorstellung von dem angewendeten Apparate zu geben. *B* ist der um *o* drehbare Bügel, an dessen Enden die beiden Rollen *r* und *r'* angebracht sind, über welche die Fäden laufen, die an den Häkchen *h* und *h'* die Platte tragen. An *A* sind die beiden Klemmen *k* und *k'*, von denen die eine in Fig. 13 besonders dargestellt ist, angeschraubt und zwar so, dafs die obere Spitze des Silberdraths, welcher als Index dient, genau mit einem der Theilstriche der Platte zusammenfällt.

Da es zunächst auf Ermittelung des Einflusses der Substanz ankam, so wurde mit den Versuchen an Platten aus verschiedenen Substanzen begonnen.

Die Flüssigkeit befand sich in einem Glastrog von 165^{mm} Länge, 45^{mm} Weite und 30^{mm} Höhe. Die Platten wurden bis zu einem der Theilstriche eingetaucht, gewöhnlich wurden 4 Theilstriche zur Beobachtung benutzt. Es kam darauf an, dafs der jedesmal gewählte Theilstrich genau in das ebene Niveau der Flüssigkeit fiel. Die oben erwähnten Klemmen mit Silber-Indices dienten dazu um dieſs zu erreichen; man mufste nämlich die beiden Enden der Platten soweit heben oder senken bis die Spitze jedes der beiden Indices genau mit ihrem Spiegelbild zusammenfiel. Hier entstand aber eine Schwierigkeit durch die Krümmung der Flüssigkeits-Oberfläche in der Nähe der Platte, da doch zugleich der Indexdraht, behufs genauer Einstellung seiner Spitze auf den Strich, der Platte möglichst nahe stehen mufste. Man konnte daher nicht, wie etwa in dem analogen Fall bei der Einstellung einer Spitze auf einem Quecksilber-Niveau, von Oben her beobachten, vielmehr mufste der Index sich unter dem Theilstrich, also auch unter dem Niveau der Flüssigkeit befinden, das Auge mufste dann so gestellt werden, dafs es die Index-Spitze, welche ihrem Spiegelbilde bis zum Zusammenfallen genähert war, durch einen die bereits wieder ebengewordene Flüssigkeits-Oberfläche, streifenden Strahl erblickte.



Um sich hierüber klar zu werden, darf man nur die nebenstehende Figur betrachten:

AB sey die in die Flüssigkeit tauchende feste Wand, *ik* der Index, *mn* die gekrümmte, in das ebene Niveau verlaufende Flüssigkeits-Oberfläche. Der von *i* auf einen Punkt *o* dieser Oberfläche fallende Lichtstrahl wird in der Richtung *oi'* reflectirt, das von einem in dieser Richtung befindlichen Auge gesehene Spiegelbild von *i* fällt mit *i* zusammen wenn $ioi' = 180°$, d. h. wenn der Strahl auf die Normale in *o* senkrecht ist, also die Oberfläche tangirt. Soll nun durch dieſs Zusammenfallen die Einstellung von *i* in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche bedingt werden, so muſs sowohl der auffallende als der austretende, in das Auge gelangende Strahl *oi'* dieſs Niveau in möglichster Annäherung streifend berühren, der spiegelnde Punkt *o* muſs also, wie es unsere Zeichnung angiebt, schon in dem ebenen Theil der Oberfläche liegen, oder doch demselben sehr angenähert seyn. Wird dagegen die Spitze *J* in einem Punkte *O* gespiegelt, welcher noch dem gekrümmten Theil der Flüssigkeits-Oberfläche angehört und von diesem aus in der Richtung *OJ'* reflectirt, so sieht dann zwar auch, wenn $JOJ' = 180°$ ist, ein unterhalb des Niveaus in *J'* stehendes Auge das Spiegelbild von *J* mit *J* zusammenfallen, aber *J* ist nicht, wie es seyn sollte in jenes Niveau, sondern mehr oder weniger oberhalb desselben eingestellt.

Die richtige Einstellung der Index-Spitze in jenes Niveau ist von besonderer Wichtigkeit, jede Abweichung von derselben wird Veranlassung zu einem bedeutenden Fehler;

um diesen zu vermeiden mufs also das Auge des Beobachters nach einer die ebene Oberfläche streifenden Linie gerichtet seyn. Anfangs wurde dieser Umstand nicht genügend berücksichtigt, vielmehr das Auge um eine möglichst deutliche Spiegelung zu erhalten, immer etwas zu tief gestellt, dadurch mufste, da nun der eingetauchte Theil ν der Platte immer für gröfser gehalten wurde, als er in Wirklichkeit war, auch α durch die Berechnung aus den Beobtungen zu grofs gefunden werden.

Nach Erkenntnifs dieses Fehlers wurde die Einstellung immer so bewirkt, dafs nur noch das Spiegelbild der äufsersten Spitze von i gesehen werden konnte, daraus folgte, dafs die Strahlen io und oi' wirklich den ebenen Theil der Oberfläche streiften. Nur die unter Berücksichtigung dieses Umstandes angestellten Beobachtungs-Reihen konnten absolut richtige Werthe für α geben. Die älteren Beobachtungen, bei denen immer derselbe Fehler der Einstellung begangen war, gaben Resultate, welche zwar mit einem angenähert constanten Fehler behaftet sind, aber doch in ihrer Vergleichung noch Bedeutung und Interesse haben; ich theile daher auch aus diesen, wenn auch nicht die einzelnen Werthe, doch wenigstens die Mittelzahlen mit, um zu zeigen, dafs auch für diese, welche alle um nahe gleich viel zu grofs ausgefallen seyn müssen, der Gang der Veränderlichkeit ihres Werthes je nach Beschaffenheit der Substanz (ebenso auch später je nach der Beschaffenheit der Gestalt) der festen Wand, derselbe ist wie für die nach dem richtigen Beobachtungs-Verfahren erhaltenen.

Nächst dieser Fehlerquelle, welche aus einer unvollkommenen Einstellung der Indexspitze in das Niveau der Flüssigkeit hervorgeht, (dieselbe ist von um so nachtheiligerem Einflusse, je gröfser $\frac{q}{\lambda}$, wenn q der Querschnitt, λ der Umfang des eingetauchten Körpers, also bei Platten je gröfser $\frac{ld}{2(l+d)}$ wenn l die Länge, d die Dicke der Platte, oder, da d gegen l sehr klein ist, je gröfser d) ist eine andere

zu erwähnen, welche ihren Grund hat in der Ungenauigkeit der Wägungen, d. h. der Aequilibrirung eingetauchter Platten durch der andern Schaale aufgelegte Gewichte. Eine eigentliche Wägung ist nämlich in diesem Falle nicht möglich, da das Herausziehen oder Einsenken der Platte bei gestörtem Gleichgewicht durch den Widerstand, welcher aus der Spannung der Flüssigkeits-Oberfläche hervorgeht, oder wenn man lieber will, durch die innere Flüssigkeits-Reibung verhindert wird. Man konnte indessen bei der von mir angewendeten Wage eine Tendenz zum Ausschlagen der Zunge nach der einen oder andern Seite noch mit Leichtigkeit wahrnehmen, wenn das Uebergewicht 2 Mgr. betrug. Da nun das gefundene Gewicht durch λ (in unserem Fall fast $= 200^{mm}$) dividirt wurde, um α zu finden, so entsteht hierdurch in dem Werth von α, der in Mgr. ausgedrückt angegeben wird, höchstens eine Unsicherheit von 0,01. Bei Anwendung der später zu erwähnenden Cylinder ging übrigens die zu erreichende Genauigkeit der Wägung viel weiter und zwar um so mehr, je kleiner der Radius desselben war. Diese Fehlerquelle ist daher gegen die vorerwähnte aus der Einstellung der Spitze ins Niveau als verschwindend zu betrachten.

Die Einstellung der Index-Spitze auf den Strich der Platte kann natürlich mit grofser Schärfe ausgeführt werden; hierbei aber, so wie bei Beobachtung der Verrückung der Zunge an der Wage nach der einen oder nach der andern Seite, kann man sich mit Vortheil einer Lupe bedienen.

Zunächst kam es nun darauf an, die Brauchbarkeit der Methode dadurch zu prüfen, dafs für einige bekannte Fälle die Werthe der gesuchten Constanten bestimmt, und mit den von andern Beobachtern gefundenen verglichen wurden. Zu dem Ende wurden Beobachtungen mit einer in der erwähnten Weise getheilten Glasplatte zuerst in Wasser, dann in Alkohol angestellt; die erhaltenen Werthe wurden unter Berücksichtigung der verschiedenen Bedeutung der Constanten mit den von Gay-Lussac und von Hagen

mitgetheilten Zahlen verglichen. Für *Wasser*, dessen Oberfläche stets erneuert wurde, ergab sich mir als Mittel aus einer längeren Beobachtungs-Reihe $\alpha = 7{,}945$, aus Gay-Lussac's Resultaten leitet Poisson für seine Constante a^2, welche gleich unserem 2α, ab: $a^2 = 15{,}1299$ also $\alpha = 7{,}565$. Hagen fand, indem er die Pariser-Linie zur Einheit nahm, für seine Constante m, welche die analoge Bedeutung hat wie unser α, im Maximum 1,485, hieraus durch Reduction auf Millimeter $\alpha = 7{,}558$. Ebenso erhielt ich für Alkohol als Mittel aus 20 Ablesungen, die in Folge des oben erwähnten Fehlers bei der Einstellung ebenso wie die zuvor angeführten mit Wasser, einen etwas zu grofsen Werth geben mufsten, $\alpha = 2{,}9716$. Nach Gay-Lussac's Versuchen ist, wie Poisson angiebt, $a = 2{,}4655$, also $\frac{a^2}{2} = \alpha = 3{,}0393$, Hagen dagegen findet $m = 0{,}573$ und daraus folgt: $\alpha = 2{,}9163$.

Nach diesen Ergebnissen durfte man sich von der neuen Methode allerdings brauchbare Resultate versprechen; zur Anstellung vergleichender Versuche, welche den Einfluſs der Verschiedenheit der Substanz und der Gestalt nachweisen sollten, schien aber Wasser, theils wegen der von Hagen und Anderen beobachteten Veränderlichkeit der Oberfläche die auch in unseren Bestimmungen wiederzuerkennen war, theils wegen der Schwierigkeit der Benetzung nicht anwendbar; viel geeigneter zeigte sich Alkohol, bei welchem beide nachtheilige Umstände sehr wenig hervortreten. Eine vollständige Benetzung, welche bei Wasser immer nur nach sorgfältiger und mühsamer Reinigung der Platten erreicht wird, trat bei diesem immer ein, sobald nur die Platten durch vorgängiges Abspülen mit Alkohol von anhaftenden Staubtheilchen u. dergl. gereinigt waren. Anfangs wurde der als absoluter im Handel vorkommende, immer noch etwas wasserhaltige Alkohol angewendet, später wurde durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfreier Alkohol dargestellt, welcher sich indefs im Verlauf der Untersuchung, bald wieder durch Wasseranzie-

hung ein wenig veränderte. Vor jeder Beobachtungs-Reihe wurde das spec. Gewicht neu bestimmt und der gefundene Werth bei der Berechnung von α benutzt.

Die angewendeten Platten waren folgende (ihre Dimensionen hatte mein Freund Quincke die Gefälligkeit mit dem von ihm in Pogg. Ann. Bd. 105, S. 12 beschriebenen Kathetometer für mich zu bestimmen):

Platte I. Spiegelglas. Länge $l = 94{,}844^{mm}$, Dicke $d = 1{,}6475^{mm}$.

Mittler Abstand des unteren Plattenrandes

von Strich 1 $= 10{,}1915^{mm}$
von Strich 2 $= 15{,}2195^{mm}$
von Strich 3 $= 20{,}1355^{mm}$
von Strich 4 $= 25{,}3475^{mm}$

Platte II. Spiegelglas. $l = 95{,}65^{mm}$ $d = 1{,}682^{mm}$.

Mittler Abstand des unteren Randes

von Strich 1 $= 10{,}479^{mm}$
von Strich 2 $= 15{,}456^{mm}$
von Strich 3 $= 20{,}521^{mm}$
von Strich 4 $= 25{,}462^{mm}$

Platte III. Messing. $l = 95^{mm}$, $d = 2{,}018^{mm}$.

Mittler Abstand des unteren Randes

von Strich 1 $= 10{,}094^{mm}$
von Strich 2 $= 15{,}123^{mm}$
von Strich 3 $= 20{,}096^{mm}$
von Strich 4 $= 24{,}976^{mm}$

Platte IV. Silber. (99 procentig) $l = 100{,}875$ $d = 1{,}6272^{mm}$.

Mittlerer Abstand des unteren Randes

von Strich 1 $= 10{,}122^{mm}$
von Strich 2 $= 15{,}123^{mm}$
von Strich 3 $= 20{,}144^{mm}$
von Strich 4 $= 25{,}090^{mm}$

Platte V. Aluminium. $l = 100{,}6375^{mm}$ $d = 1{,}557^{mm}$.
Abstand des unteren Randes
von Strich 1 $= 10{,}095^{mm}$
von Strich 2 $= 15{,}102^{mm}$
von Strich 3 $= 20{,}106^{mm}$
von Strich 4 $= 24{,}974^{mm}$

Platte VI. Zink. $l = 95{,}1125$ $d = 1{,}692^{mm}$.
Abstand des unteren Randes
von Strich 1 $= 9{,}9935^{mm}$
von Strich 2 $= 15{,}050^{mm}$
von Strich 3 $= 20{,}090^{mm}$
von Strich 4 $= 25{,}100^{mm}$

Die vier Metallplatten waren von Hr. Mechanikus Sauerwald angefertigt, hatten möglichst genau parallele Flächen und waren glatt abgerieben aber nicht polirt.

Bei den Beobachtungen wurde im Allgemeinen so verfahren, dafs zuerst das Gewicht der Platte, nebst den auf Theilstrich 1 eingestellten Klemmen, in Luft bestimmt, dann Alkohol in den Glastrog gegossen und nun die Aufhängung der Platte durch die obenerwähnten Rollen am Ende des Bügels, der an der Unterseite der Wageschaale angebracht war, so regulirt wurden, dafs die äufsersten Spitzen beider Indices eben mit ihren Spiegelbildern zusammenfielen. Dann wurde die Wage ins Gleichgewicht gebracht, das erforderliche Gewicht notirt, darauf die Platte herausgenommen, die Indices auf Strich 2 eingestellt, Alkohol nachgegossen, um die Oberfläche immer zu erneuern, und wieder die Aufhängung der Platte bis zur geforderten, auf die erwähnte Weise erkennbaren, Stellung der Indexspitzen geändert. In gleicher Weise wurde dann auch bei Strich 3 und 4 verfahren.

In einigen Fällen fing man die Beobachtungsreihe mit dem obersten Strich, also mit 4 an und nahm dann Alkohol mit einem kleinen Glasheber heraus um das Niveau zu erniedrigen, namentlich geschah dies bei den später zu erwähnenden Cylindern, deren Aufhängung unveränderlich war und nicht durch Rollen regulirt werden konnte, doch

zeigte sich dieſs minder zweckmäſsig, da der Alkohol dabei durch Wasser-Anziehung schneller verändert wurde.

Zur Berechnung der Capillaritätsconstanten α im oben angeführten Sinne, wonach dieselbe das Gewicht des capillar gehobenen Flüssigkeitsvolums pro Millimeter der Berührungslinie zwischen festem Körper und Flüssigkeit in Milligrammen ausdrückt, erhält man dann folgenden Ausdruck: 1) $\Pi = P + 2\,(l + d)\,\alpha - ldhs - k$, worin k Gewichtsverlust der beiden Klemmen in der angewendeten Flüssigkeit, l Länge, d Dicke der Platte, h Höhe des eingetauchten Plattenstückes und daraus:

$$\alpha = \frac{\Pi - P + k + ldhs}{2(l+d)}$$

Hierbei ist angenommen, daſs die Capillar-Erhebung an der ganzen Oberfläche der Platte denselben Werth erhält, wovon freilich an den Kanten nicht unerheblich abgewichen wird. Bei der sehr bedeutenden Länge der Platten wird es indessen gestattet seyn, diese Abweichung zu vernachlässigen.

Indem ich mich nun zur Mittheilung der Beobachtungsresultate wende, will ich zuerst in Reihe I. die Mittel aus den älteren Beobachtungen, bei denen das Auge nicht genau in das Niveau der Flüssigkeits-Oberfläche gestellt wurde, anführen und zwar so, daſs ich für die Platten aus verschiedenen Substanzen, welche sämmtlich mit glatter Oberfläche angewendet wurden, die Werthe von α angebe, und zwar zuerst so wie sie bei der Einstellung für die einzelnen Striche gefunden wurden, sodann die Mittel aus sämmtlichen verschiedenen Einstellungen. Das specifische Gewicht des für diese Versuche angewendeten Alkohols schwankte von 0,794 bis 0,809 bei 15°, ohne daſs sich den Dichtigkeits-Unterschieden entsprechende constante Verschiedenheiten im Werth der Capillarconstanten hätten nachweisen lassen.

Die für α gefundenen Mittelwerthe waren folgende:

Beobachtungsreihe I.

	Glasplatte I.	Messingplatte	Silberplatte	Zinkplatte	Aluminiumplatte
bei Strich 1	2,9671	2,8727	2,8092	2,7858	2,5391
bei Strich 2	3,1015	3,0855	2,8921	2,6972	2,6059
bei Strich 3	3,0321	3,1831	3,0367	2,7964	2,6626
bei Strich 4	3,1339	3,2546	3,1399	2,8457	2,6415
Allgem. Mittel	3,0587	3,0740	2,9695	2,7813	2,6123

Bevor ich an diese Zahlen weitere Bemerkungen knüpfe, lasse ich die Werthe der Beobachtungsreihe II. folgen, welche bei möglichst sorgfältiger Einstellung des Auges in das jedesmalige Niveau der Oberfläche für die verschiedenen Platten und für die verschiedenen Striche derselben Platte erhalten wurden, und zwar gebe ich hier die einzelnen Beobachtungsresultate, damit man sehe, wie weit die verschiedenen Beobachtungsreihen mit einander übereinstimmen. Dieser Zusammenstellung der durch Rechnung abgeleiteten Werthe von α schicke ich überdiefs noch das unmittelbar durch Beobachtung gefundene Detail einiger Versuche voraus, bei denen die Glasplatte II. benutzt wurde, um durch diesen willkürlich herausgegriffenen Fall zu zeigen, wie grofs etwa die Abweichungen der durch die einzelnen Wägungen erhaltenen Zahlen waren.

Beobachtungen vom 14. März mit Glasplatte II.

$s = 0{,}79307$ bei 18°,2.

$P = 38{,}016$ $k = 0{,}6276$.

		Beob. 1.	Beob. 2.
Eingetaucht bis	No. 1 II =	36,536	36,537
	No. 2 II =	35,934	35,926
	No. 3 II =	35,290	35,290
	No. 4 II =	34,667	34,669

Beobachtungen vom 15. März mit Glasplatte II.

$s = 0{,}79279$ bei 19°.

$P = 38{,}050$ (bei etwas veränderter Aufhängung)

$k = 0{,}6273$

		Beob. 1.	Beob. 2.
Eingetaucht bis	Strich 1 II =	36,559	36,557
bis	Strich 2 II =	35,948	35,948
bis	Strich 3 II =	35,316	35,317
bis	Strich 4 II =	34,684	34,687

Hierauf lasse ich die Uebersicht aller aus den Beobachtungs-Resultaten der Reihen II. berechneten Werthe von α folgen:

Beobachtungsreihe II. Temperatur der Flüssigkeit 17 bis 19°).

Der bei diesen Beobachtungen angewendete Alkohol war immer wasserfrei (spec. Gew. 0,793 bei 17°,5) oder doch nur wenig durch Wasser-Anziehung während des Versuchs verändert.

Strich	Glasplatte	Silberplatte	Messingplatte	Zinkplatte	Aluminiumplatte
1	2,4226	2,7399	2,5547	2,4493	2,4175
	2,4226	2,5936	2,4568	2,4234	2,3685
	2,4391	2,6751	2,6248	2,3537	2,3862
	2,4288	2,6751	2,6042	2,3124	2,3862
	2,4241	2,6709	2,5601	2,8847	2,3862
	2,4274				2,3889
2	2,5927	2,7444	2,7010	2,5019	2,4272
	2,5516	2,6761	2,6701	2,4348	2,4420
	2,5567	2,6761	2,6866	2,3351	2,5045
	2,5515	2,6804	2,6357	2,3558	2,4165
	2,5515	2,6944	2,6734	2,4069	2,3920
	2,5608				2,4451
3	2,6346	2,7614	2,6341	2,6218	2,4361
	2,6346	2,6980	2,7371	2,5701	2,4508
	2,5567	2,6209	2,6727	2,4095	2,4067
	2,5927	2,6209	2,6320	2,4818	2,3871
	2,5972	2,6753	2,6690	2,5208	2,3969
	2,6032				2,4155
4	2,5911	2,8965	2,8237	2,4632	2,5085
	2,6014	2,8477	2,7979	2,5459	2,4596
	2,6400	2,7331	2,7928	2,4844	2,5090
	2,6142	2,7331	2,8134	2,4689	2,4845
	2,6297	2,8026	2,8069	2,4906	2,4356
	2,6153				2,4794
Mittel	2,5517	2,7108	2,6774	2,4508	2,4322

Betrachten wir zunächst nur die allgemeinen Mittel, so ergiebt sich aus diesen, dafs die Capillar-Constante des Alkohols den gröfsten Werth hat für *Silber*, einen jenem ersteren sehr nahe gleichkommenden für *Messing*, dafs aber dieser Werth abnehmend kleiner wird für Glas, für Zink und für Aluminium. Ein ähnliches Resultat ergaben die

minder genauen Beobachtungen der ersten Reihe, nur erhielt hier Glas eine etwas andere Stellung. Dabei ist aber zu bemerken, dafs mit Glas die ersten, mithin unvollkommensten Beobachtungen, überdies nur 2 Reihen, angestellt wurden, ferner dafs gerade bei jenen der noch etwas wasserhaltige käufliche Alkohol benutzt wurde.

Aufserdem zeigt sich aber noch in auffallender Weise, dafs die Capillar-Constante der einzelnen Platten fast immer zunehmend gröfsere Werthe annimmt, wenn sie aus Beobachtungen an höher gelegenen Strichen berechnet wird. Selbstverständlich dürfte dies nicht der Fall seyn; ein solches Vorkommen weist also darauf hin, dafs bei unserer Berechnung noch eine Berichtigung angebracht werden mufs, um die Constanz der Werthe von α für alle Plattenstriche zu erreichen. Welcher Art diese Berichtigung seyn wird, darauf wurde schon Oben hingedeutet. Es ist nämlich wahrscheinlich, dafs auf der Platten-Oberfläche eine Flüssigkeitsschicht verdichtet wird; diese kann ein wahrnehmbares Gewicht besitzen, letzteres mufs dann von dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit in Abzug gebracht werden. Ist β das auf der Oberflächen-Einheit verdichtete Flüssigkeitsgewicht, so wird $2(l+d)h\beta$ von vs abzuziehen seyn um den wahren Gewichtsverlust V der Platte zu finden.

Anderseits kann man aber auch die Unterschiede der aus den Ablesungen an Strich 1 und an Strich 4 erhaltenen Werthe für die Gröfse α benutzen, um das Gewicht der auf der Flächen-Einheit der verschiedenen Platten verdichteten Flüssigkeit zu berechnen. Es wird nämlich unsere obige Formel unter Berücksichtigung dieser Oberflächen-Verdichtung:

$$2) \quad \Pi = P + 2(l+d)(\alpha' + h\beta) - ldhs - k$$

also für Strich 1 $\quad \alpha' + h\beta = \dfrac{\Pi - P + ldhs + k}{2(l+d)}$

für Strich 4 $\quad \alpha' + h'\beta = \dfrac{\Pi' - P + ldh's + k}{2(l+d)}$

Daraus: $\quad \beta = \dfrac{lds(h-h') + \Pi - \Pi'}{2(l+d)(h-h')}$.

Benutzt man zu dieser Berechnung die sämmtlichen Beobachtungen aller Reihen, so erhält man folgende Mittelzahlen für β — denen indessen, weil die aus den einzelnen Reihen sich ergebenden Werthe bisweilen ziemlich grofse Unterschiede zeigen, nur geringes Vertrauen zu schenken ist.

Die auf 1 □ Millimeter einer Platte verdichtete Gewichts-Menge Alkohol in Milligrammen ausgedrückt, ist bei der Temperatur unserer Versuche (17° — 19°)

Für Glas	$\beta = 0{,}0125932$
für Silber	$\beta = 0{,}0151214$
für Messing	$\beta = 0{,}0232646$
für Zink	$\beta = 0{,}007089$
für Aluminium	$\beta = 0{,}0071589.$

Diese Zahlen können nun wieder benutzt werden, um aus den mit α bezeichneten, noch mit einem Fehler behafteten Werthen nach der Gleichung: $\alpha' = \alpha - h\beta$, worin h der Abstand irgend eines Strichs vom unteren Plattenrand, den wahren Werth α' des Capillaritätscoëfficienten, der für jeden Strich derselbe seyn mufs, zu berechnen. Auf diese Weise sind folgende berichtigte Zahlen für die α' der verschiedenen Platten gefunden:

Für Glas

bei Strich 1.	$\alpha' = 2{,}2954$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2{,}3662$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2{,}3438$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2{,}2947.$
Mittel:	$\alpha' = 2{,}3250.$

Für Silber

bei Strich 1.	$\alpha' = 2{,}5178$
bei Strich 2.	$\alpha' = 2{,}4657$
bei Strich 3.	$\alpha' = 2{,}3707$
bei Strich 4.	$\alpha' = 2{,}4232.$
Mittel:	$\alpha' = 2{,}4444.$

Für Zink

bei Strich 1. $\alpha' = 2{,}3139$
bei Strich 2. $\alpha' = 2{,}3002$
bei Strich 3. $\alpha' = 2{,}3784$
bei Strich 4. $\alpha' = 2{,}3127$
Mittel: $\alpha' = 2{,}3263.$

Für Aluminium

bei Strich 1. $\alpha' = 2{,}3166$
bei Strich 2. $\alpha' = 2{,}3370$
bei Strich 3. $\alpha' = 2{,}2716$
bei Strich 4. $\alpha' = 2{,}3006.$
Mittel: $\alpha' = 2{,}3065.$

Für Messing

bei Strich 1. $\alpha' = 2{,}3253$
bei Strich 2. $\alpha' = 2{,}3216$
bei Strich 3. $\alpha' = 2{,}2015$
bei Strich 4. $\alpha' = 2{,}2248.$
Mittel: $\alpha' = 2{,}2683.$

Die für die verschiedenen Striche derselben Platten gefundenen Werthe von α' stimmen auch jetzt noch nicht genau überein, was zum Theil seinen Grund darin haben mag, dafs zur Berechnung von β auch die minder zuverlässigen Beobachtungen der Reihen I. benutzt wurden. Namentlich sind für Messing die Abweichungen bedeutend; hier aber ist auch wohl der angewendete Werth von β entschieden zu grofs. Nimmt man statt dessen $\beta = 0{,}0135$, wie es sich dann aus den Beobachtungen der Reihe II. ergeben würde, so erhält man in besserer Uebereinstimmung

für Strich 1. $\alpha' = 2{,}4238$
für Strich 2. $\alpha' = 2{,}4692$
für Strich 3. $\alpha' = 2{,}3977$
für Strich 4. $\alpha' = 2{,}4697.$
Mittel: $\alpha' = 2{,}4476.$

und dieſs wollen wir als den berichtigten mittleren Werth des Capillaritätscoëfficienten des Alkohols für Messing betrachten.

Durch diese Berichtigung — deren Zulässigkeit freilich

noch zweifelhaft erscheint — rücken sich nun die für die Capillarconstante des Alkohols an den verschiedenen festen Körpern gefundenen Werthe einander näher, demnach bleibt immer ein nicht unbeträchtlicher Unterschied bei wenig veränderter Reihenfolge, nämlich um dies nochmals zusammenzustellen:

α' für Messing $= 2{,}4476$
α' für Silber $= 2{,}4414$
α' für Zink $= 2{,}3263$
α' für Glas $= 2{,}3250$
α' für Aluminium $= 2{,}3065.$

Danach scheint, was sich auch gegenseitig bedingen möchte, an den verschiedenen untersuchten festen Substanzen nicht nur ein verschiedenes Quantum Alkohol pro Flächeneinheit verdichtet, sondern auch ein verschiedenes Quantum pro lineare Einheit der Berührungslinie gehoben zu werden. — Ob sich dasselbe Resultat auch für andere Flüssigkeiten ergiebt, diefs zu entscheiden, mufs ferneren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zur Beantwortung der Frage 2 nach dem Einflufs der physikalischen Oberflächen-Beschaffenheit, also des Grades der Politur, welche die Platten besitzen, sind unsere bisherigen Versuche noch nicht ausreichend. Wägungen, angestellt mit der durch Abreiben mit Sandpapier rauh gemachten Messingplatte, welche nach dem bei der Einstellung beobachteten Verfahren der Beobachtungs-Reihe I. angehören, geben etwas kleinere Werthe für α, als für die glatten Platten gefunden waren, nämlich:

für Strich 1 $\alpha = 2{,}6346$
für Strich 2 $\alpha = 2{,}8624$
für Strich 3 $\alpha = 2{,}9273$
für Strich 4 $\alpha = 3{,}0165$
Im Mittel $\alpha = 2{,}8602,$

was mit Wertheim's Angaben übereinstimmen würde, welcher ebenfalls die gehobene Flüssigkeitsmenge um so gröfser findet, je besser die Politur der Platte [1]), doch sind

1) *Ann. de Ch. et Ph. T.* 63, *p.* 172.

unsere Beobachtungen hierüber noch zu wenig zahlreich, um etwas Bestimmtes aussagen zu können.

Wir wenden uns nun zu dem Einfluſs der Krümmung der Berührungslinie zwischen Flüssigkeit und festem Körper.

Wertheim hatte gefunden [1]), daſs das Volum der gehobenen Flüssigkeit pro 1 Millimeter der Berührungslinie an der Aufsenseite eines Cylinders (W. giebt nicht an, aus welcher Substanz seine Platten und Cylinder verfertigt waren) kleiner ist als an der ebenen Fläche einer Platte und zwar um so mehr je kleiner der Durchmesser des Cylinders. Für Alkohol wurden von ihm folgende zusammengehörige Werthe des gehobenen Volums und der Cylinderdurchmesser gefunden:

Volumen von 1 Millimeter der Berührungslinie bei 10 bis 15° getragen, in Cubik-Millimeter:

Platte		3,169
Cylinder	$d = 34{,}25$	3,021
	$d = 14{,}92$	2,764
	$d = 4{,}86$	2,730
	$d = 1{,}648$	1,732
	$d = 0{,}676$	1,398
	$d = 0{,}332$	0,774

Meine Absicht war, dies für die Theorie, wie auch W. hervorhebt, so ungemein wichtige Resultat nach der von mir angewendeten Methode zu prüfen. Ich lieſs mir zu dem Ende Cylinder von verschiedenem Durchmesser aus Messing, Zink und Aluminium anfertigen und dieselben mit ringförmigen parallelen Strichen zum Zweck der Einstellung und an dem einen Ende mit genau centrirten Oesen behufs der horizontalen Aufhängung an der Unterseite der Wageschaale versehen. — Auf den dickeren Cylindern waren Ringe aus Messing, an welche 3 Indices aus Messing angelöthet waren, verschieblich, um mit Hülfe derselben in der früher erwähnten Weise durch Spiegelung der Indexspitzen die Einstellung der Striche in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche zu bewirken. Bei den dünneren Cylindern

1) *Ann. de Ch. et Ph. T.* 63, *p.* 197.

liefs sich das Spiegelbild der Striche selbst zur Einstellung benützen. Die so vorgerichteten Cylinder wurden mittelst eines Fadens von passender Länge an dessen beiden Enden sich zwei Oesen befanden, direct an den Haken *H* der Schaale auf Tafel II, Fig. 12 aufgehängt. Fig. 14 ebendaselbst giebt eine Anschauung eines solchen Cylinders mit aufgesetzter Klemme. In Fig. 15 ist die ringförmige, bei *a* aufgeschnittene und dadurch federnde Klemme besonders dargestellt.

Die Dimensionen der zu den Versuchen angewendeten Cylinder und die Abstände der auf denselben eingerissenen Theilstriche waren folgende:

Messingcylinder I. Durchmesser $d = 14{,}918$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	9,821 Millim.
	von Strich 2	14,886
	von Strich 3	16,866
	von Strich 4	24,914

Messingcylinder II. $d = 14{,}945$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	9,979 Millim.
	von Strich 2	15,027
	von Strich 3	20,032
	von Strich 4	25,092

Messingcylinder III. $d = 5{,}009$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	10,202 Millim.
	von Strich 2	15,261
	von Strich 3	20,267
	von Strich 4	25,222

Messingcylinder IV. $d = 1{,}529$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,927 Millim.
	von Strich 2	9,957
	von Strich 3	14,902
	von Strich 4	19,950
	von Strich 5	24,518

Zinkcylinder I. $d = 15{,}037$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	10,089 Millim.
	von Strich 2	15,111
	von Strich 3	20,143
	von Strich 4	25,180

Zinkcylinder II. $d = 5{,}0115$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	9,993 Millim.
	von Strich 2	15,008
	von Strich 3	20,037
	von Strich 4	25,070

Zinkcylinder III. $d = 0{,}996$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,996 Millim.
	von Strich 2	10,036
	von Strich 3	15,035
	von Strich 4	20,014
	von Strich 5	25,056

Aluminiumcylinder I. $d = 2{,}521$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,960 Millim.
	von Strich 2	9,986
	von Strich 3	15,015
	von Strich 4	20,043
	von Strich 5	25,076

Aluminiumcylinder II. $d = 1{,}3305$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	5,156 Millim.
	von Strich 2	10,214
	von Strich 3	15,224
	von Strich 4	20,235
	von Strich 5	25,269

Aluminiumcylinder III. $d = 0{,}7205$ Millimeter.

Abstand des unteren Randes	von Strich 1	4,964 Millim.
	von Strich 2	9,994
	von Strich 3	14,978
	von Strich 4	20,001
	von Strich 5	25,041

Der Messingcylinder I. war hohl bei einer Wandstärke von etwa 1 Millimeter, aber oben geschlossen; alle anderen Cylinder waren massiv.

Die Beobachtungen wurden wie oben erwähnt angestellt; sie zerfallen wieder in zwei Reihen, von denen die erstere die älteren Wägungen umfafst, bei denen noch nicht dafür gesorgt war, dafs das Auge streifend an der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche hinblickte, sondern mehr von unten

her gesehen wurde. Diese, welche mit einem Fehler behaftet sind und dadurch zu grofs ausfallen mufsten, theile ich nur zur Bestätigung der anderen genaueren mit und gebe daher auch nur die Mittel. Bei der 2ten Beobachtungsreihe, bei welcher nur die Spitze vom Spiegelbilde des Indexdrahtes gesehen, also das Zusammenfallen von Gegenstand und Bild durch einen die ebene Flüssigkeits-Oberfläche streifenden Strahl beobachtet wurde, gab ich die Werthe des Coëfficienten α, welche sich aus den einzelnen Beobachtungen durch Berechnung nach einer, der für Platten angewendeten analogen Formel ergeben. Es ist nämlich, wenn hier d den Durchmesser der Cylinder bedeutet, die anderen Buchstaben ihre frühere Bedeutung behalten,

$$\Pi = P + d\pi\alpha - \frac{d^2\pi}{4} hs - k$$

$$\text{also } \alpha = \frac{\Pi - P + k + \frac{d^2\pi hs}{4}}{d\pi}.$$

Beobachtungsreihe I. für Cylinder.

	Messingcylinder		Zinkcylinder	
	I.	III.	I.	II.
	d=14,918	d=5,009	d=15,037	d=5,0115
bei Strich 1	3,4492	3,0237	4,0041	3,0044
bei Strich 2	3,7469	3,0119	4,6874	3,1886
bei Strich 3	3,7255	3,0074	4,5521	3,2330
bei Strich 4	3,7556	3,1674	4,6255	3,2373
Mittel	3,6698	3,0526	4,4685	3,1658

Beobachtungsreihe II. für Cylinder. (Der bei wasserfrei oder nur wenig durch Wasser-

Temperatur der Flüs-

Strich	Messing-Hohleylinder mm $d = 14{,}918$	Messingcylinder mm $d = 14{,}955$	Messingcylinder mm $d = 5{,}009$	Messingcylinder mm $d = 1{,}529$	Zinkcylinder mm $d = 15{,}037$
1				2,4341 2,3550 2,3280 2,5593 2,4191	
2	3,0278 3,1408 3,1408 3,1031	2,7968 3,1161 3,1161 3,1161 2,9671 3,0224	2,6734 2,7688 2,7643 2,6563 2,4148 2,3354 2,6022	2,5569 2,2970 2,4010 2,3364 2,4610 2,4105	3,6431 3,6854 3,2536 3,5711 3,4005 4,1414 3,5992
3	3,4545 3,0512 3,1152 3,2036	2,9479 3,1608 3,2012 3,2012 3,0543 3,1131	2,6963 2,6328 2,5864 2,5991 2,5801 2,5801 2,6125	2,5257 2,3430 2,3950 2,3405 2,3517 2,8912	4,4094 4,5576 3,7722 3,8357 3,5491 4,0166 4,0234
4	3,6252 3,1259 3,2326 3,3279	4,0590 3,2714 3,3353 3,4417 3,5056 3,5226	2,7618 2,7834 2,7198 2,8914 2,4996 2,5419 2,6996	2,5756 2,4190 2,4986 2,3696 2,4657	4,1892 4,1046 3,8146 3,9606 3,8819 4,0090 4,1100
5	3,9282 3,2326 3,6593 3,6067	3,7589 3,8866 4,0568 4,1623 4,4612 4,0651	2,8469 2,8889 2,0248 2,7325 2,8215 2,8850 2,8666	2,7399 2,4530 2,4258 2,3322 2,4877	4,5343 4,8518 4,5025 4,2908 4,3139 4,5257 4,5032
Mittel	3,4103	3,4308	2,6952	2,4348	4,0590

diesen Beobachtungen angewendete Alkohol war immer Anziehung während der Versuche verändert.)

eigkeit 17 bis 19°.

Zinkcylinder mm $d = 5{,}0115$	Zinkcylinder mm $d = 0{,}996$	Aluminiumcylinder mm $d = 2{,}521$	Aluminiumcylinder mm $d = 1{,}3305$	Aluminiumcylinder mm $d = 07205$
	2,1860	2,3548	2,3398	2,1444
	2,5887	2,3548	2,3398	2,1003
	2,4768	2,3548	2,3398	2,1224
	2,4257			
	2,3077			
	2,2787			
	2,3406			
2,7611	2,3042	2,5960	2,3828	2,2885
2,7611	2,3074	2,5644	2,4307	2,4210
2,6487	2,3874	2,5802	2,4068	2,3548
2,8202	2,3042			
2,4499	2,3042			
2,4340	2,3138			
2,6458	2,3202			
2,8716	2,4129	2,5859	2,5312	2,3375
2,8716	2,4928	2,6490	2,5527	2,4700
2,7948	2,4193	2,6175	2,5420	2,4038
2,7439	2,4448			
2,7154	2,3362			
2,7154	2,3969			
2,7855	2,3426			
	2,4065			
2,9915	2,6781	2,6705	2,5360	2,4144
3,0285	2,7581	2,7004	2,5838	2,4806
3,0933	2,4480	2,6855	2,5600	2,4475
3,0361	2,4736			
3,7719	2,3618			
3,8036	2,3618			
2,9391	2,2955			
	2,4824			
3,0295	2,8220	2,7702	2,6197	2,4493
3,0295	2,5120	2,7955	2,5958	2,5376
3,1504	2,3969	2,7829	2,6078	2,4935
3,0869	2,5280			
2,5782	2,5647			
2,8322				
2,9178				
2,8221	2,4270	2,6042	2,4913	2,3644

Es fand sich nun hier allerdings die Angabe von Wertheim bestätigt, wonach die pro Millimeter der Contactlinie gehobene Flüssigkeitsmenge um so geringer werden sollte, je kleiner der Radius des Cylinders, an dessen Aufsenseite die Flüssigkeit aufsteigt, je gröfser also die Krümmung der Berührungscurve; zugleich ergab sich aber das bemerkenswerthe Resultat, dafs für Cylinder von einem Durchmesser = 15 Millimeter circa dieser als Capillaritäts-Constante α bezeichnete Werth gröfser wurde als für ebene Platten, dann für Durchmesser = 5 Millimeter circa ungefähr dieselbe Gröfse erreicht, wie für ebene Platten, endlich für noch kleinere Durchmesser mehr und mehr abnahm, jedoch bedeutend langsamer als diefs nach Wertheim's Angaben der Fall seyn mufste. — Besonders auffallend war es noch, dafs bei Anwendung des Messingcylinders I. und des Zinkcylinders I., welche nahezu gleichen Durchmesser haben, für den Zinkcylinder der Werth von α bedeutend gröfser gefunden wurde als für den Messingcylinder, während doch bei Anwendung von Platten sich ein umgekehrtes Verhältnifs herausgestellt hatte. Es schien, wenn auch unwahrscheinlich, doch nicht ganz unmöglich, dafs dieser Unterschied davon herrühren könne, dafs hier ein massiver Zinkcylinder mit einem Messing-Hohlcylinder verglichen wurde, ich liefs daher auch einen massiven Messingcylinder (II.) von nahezu gleichem Durchmesser verfertigen, erhielt aber an diesem dasselbe α wie an dem Hohlcylinder.

Auch hier zeigte sich übrigens wieder die Zunahme der Werthe von α, welche aus den Beobachtungen an den höheren Strichen hergeleitet wurde, bei denen also ein gröfseres Stück des Cylinders eingetaucht war. Man mufs also, wie es scheint, wieder annehmen, dafs unserem zur Berechnung angewendeten Ausdruck noch ein auf die Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers bezügliches Glied hinzuzusetzen sey.

Führt man die Berechnung des Verdichtungs-Coëfficienten β in derselben Weise, wie oben geschehen, unter Benutzung aller Beobachtungen der Reihen I. und II. aus, so

finden sich folgende Werthe von β, die nicht nur verschieden sind für die verschiedenen Substanzen, sondern auch für Cylinder von verschiedenem Durchmesser aus derselben Substanz:

Messingcylinder	I. u. II.	$\beta = 0{,}02554$
	III.	$\beta = 0{,}020054$
	IV.	$\beta = 0{,}009001$
Zinkcylinder	I.	$\beta = 0{,}041520$
	II.	$\beta = 0{,}021642$
	III.	$\beta = 0{,}016511$
Aluminiumcylinder	I.	$\beta = 0{,}0133878$
	II.	$\beta = 0{,}0133557$
	IV.	$\beta = 0{,}010001.$

Benutzt man dann diese Werthe von β, die aber, wegen nicht unerheblicher Abweichung der aus den einzelnen Beobachtungsreihen abgeleiteten, wenig zuverlässig sind, zur Berechnung des wahren Coëfficienten:

$\alpha' = \alpha - \beta h$, so erhält man für die verschiedenen Cylinder folgende berichtigte Werthe der Capillaritäts-Constante α':

Messing-Hohlcylinder I.

bei Strich 1	$\alpha' = 2{,}8523$
bei Strich 2	$\alpha' = 2{,}8234$
bei Strich 3	$\alpha' = 2{,}8205$
bei Strich 4	$\alpha' = 2{,}9704$
Mittel:	$\alpha' = 2{,}8667$

Messing-Vollcylinder II.

bei Strich 1	$\alpha' = 2{,}7675$
bei Strich 2	$\alpha' = 2{,}7293$
bei Strich 3	$\alpha' = 3{,}0110$
bei Strich 4	$\alpha' = 3{,}1242$
Mittel:	$\alpha' = 2{,}9830$

Messingcylinder III.

bei Strich 1	$\alpha' = 2{,}3976$
bei Strich 2	$\alpha' = 2{,}3065$
bei Strich 3	$\alpha' = 2{,}2932$
bei Strich 4	$\alpha' = 2{,}3608$
Mittel:	$\alpha' = 2{,}3581$

Messingcylinder IV.

bei Strich 1 $\alpha' = 2{,}3741$
bei Strich 2 $\alpha' = 2{,}3209$
bei Strich 3 $\alpha' = 2{,}2571$
bei Strich 4 $\alpha' = 2{,}2861$
bei Strich 5 $\alpha' = 2{,}2670$
Mittel: $\alpha' = 2{,}3010$

Zinkcylinder I.

bei Strich 1 $\alpha' = 3{,}1803$
bei Strich 2 $\alpha' = 3{,}3960$
bei Strich 3 $\alpha' = 3{,}2737$
bei Strich 4 $\alpha' = 3{,}4577$
Mittel: $\alpha' = 3{,}3269$

Zinkcylinder II.

bei Strich 1 $\alpha' = 2{,}4295$
bei Strich 2 $\alpha' = 2{,}4607$
bei Strich 3 $\alpha' = 2{,}5055$
bei Strich 4 $\alpha' = 2{,}3752$
Mittel: $\alpha' = 2{,}4427$

Zinkcylinder III.

bei Strich 1 $\alpha' = 2{,}2581$
bei Strich 2 $\alpha' = 2{,}1545$
bei Strich 3 $\alpha' = 2{,}1583$
bei Strich 4 $\alpha' = 2{,}1520$
bei Strich 5 $\alpha' = 2{,}1510$
Mittel: $\alpha' = 2{,}1748$

Aluminiumcylinder I.

bei Strich 1 $\alpha' = 2{,}2884$
bei Strich 2 $\alpha' = 2{,}4465$
bei Strich 3 $\alpha' = 2{,}4165$
bei Strich 4 $\alpha' = 2{,}4172$
bei Strich 5 $\alpha' = 2{,}4472$
Mittel: $\alpha' = 2{,}4032$

Aluminiumcylinder II.

bei Strich 1	$\alpha' =$	2,2709
bei Strich 2	$\alpha' =$	2,2704
bei Strich 3	$\alpha' =$	2,3887
bei Strich 4	$\alpha' =$	2,2897
bei Strich 5	$\alpha' =$	2,2703
Mittel:	$\alpha' =$	2,2880

Aluminiumcylinder III.

bei Strich 1	$\alpha' =$	2,0728
bei Strich 2	$\alpha' =$	2,2549
bei Strich 3	$\alpha' =$	2,2540
bei Strich 4	$\alpha' =$	2,2475
bei Strich 5	$\alpha' =$	2,2431
Mittel:	$\alpha' =$	2,2145

Auch nach Einführung der Berichtigung für die Oberflächen-Verdichtung bleibt also das oben ausgesprochene Resultat, wonach die Capillar-Constante abnimmt mit abnehmendem Durchmesser, jedoch bedeutend weniger schnell als dies von Wertheim angegeben wird, im Wesentlichen unverändert. Ebenso bleibt auch jetzt für die Cylinder von gröfstem Durchmesser der Werth jener Constanten gröfser als für die Platten, ferner bei gleichem Durchmesser für den Zinkcylinder gröfser als für den Messingcylinder. — Am besten stimmen die für die Aluminiumcylinder gefundenen Resultate untereinander, überhaupt zeigte sich immer, dafs sich beim Aluminium Einstellung und Ablesung mit besonderer Sicherheit ausführen liefs, defshalb lassen die mit diesem Metall angestellten Versuche den Gang des Phaenomens vielleicht am besten erkennen.

Auch hier mufs ich übrigens die Bemerkung wiederholen, dafs die Beobachtungen in ihrer bisherigen Ausführung noch nicht die erforderliche Schärfe zu besitzen scheinen, um das Gewicht der auf der Flächen-Einheit des festen Körpers verdichteten Flüssigkeit daraus mit Sicherheit zu bestimmen, eine Aufgabe, die ich mir ursprünglich auch gar nicht gestellt hatte, auf welche ich vielmehr erst bei

Berechnung meiner Resultate geführt wurde. Demnach wage ich es auch nicht mit Bestimmtheit zu behaupten, dafs für den Verdichtungs-Coëfficienten β wirklich eine solche Abhängigkeit von der Krümmung der Oberfläche bestehe, wie sich aus meinen Beobachtungswerthen zu ergeben scheint. Jedenfalls glaube ich aber nachgewiesen zu haben, dafs eine Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten in unserem Sinne, sowohl von der Substanz als von der Gestalt des festen Körpers, an welchem die benetzende Flüssigkeit aufsteigt, angenommen werden mufs. Um diefs recht anschaulich zu machen lasse ich schliefslich noch eine Zusammenstellung aller von mir gefundenen Mittelwerthe folgen:

Werthe der Capillar-Constanten des Alkohols.

	Ohne Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung.					Unter Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung.				
	Silber	Messing	Glas	Zink	Aluminium	Silber	Messing	Glas	Zink	Aluminium
Platte	2,7108	2,6774	2,5517	2,4508	2,4322	2,4444	2,4476	2,3250	2,3263	2,3065
Cylinder d										
15,037mm				4,0590					3,3269	
14,955		3,4308					2,9830			
14,918		3,4103					2,8667			
5,0115				2,8221					2,4427	
5,009		2,6952					2,3581			
2,521					2,6042					2,4032
1,529		2,4348					2,3010			
1,3305					2,4913					2,2880
0,996										
0,7205				2,4270	2,3644				2,1748	2,2145

Wie weit unsre Beobachtungs-Resultate mit den entsprechenden anderer Forscher übereinstimmen, oder in wie weit sie von denselben abweichen, ebenso auch in welcher Beziehung sie zu den Grund-Annahmen der Capillarität stehen, wollen wir demnächst besprechen, zuvor aber noch eines anderen beiläufig bemerkten Verhaltens der Flüssigkeiten zu eingetauchten festen Körpern Erwähnung thun.

Es ist bekanntlich von Hagen und anderen Beobachtern nachgewiesen, dafs sich die Capillaritäts-Constante oder, wie Hagen dies ausdrückt, die Oberflächen-Spannung des Wassers allmählich ändert, wenn die Oberfläche nicht erneuert wird. — Hagen giebt nicht bestimmt an, ob diese Aenderung auch für die ebene Oberfläche des ruhig stehenden Wassers (wenn nicht die Bemerkung Poggend. Ann. 77, S. 450 so zu deuten ist) oder nur für die capillar gehobene, gekrümmte Oberfläche des Wassers, in welches ein benetzbarer fester Körper längere Zeit eingetaucht bleibt, eintritt.

Für Alkohol konnte Hagen eine solche Oberflächen-Aenderung nicht wahrnehmen, obwohl sie von anderen Beobachtern hier ebenfalls behauptet ist. Es entstand nun die Frage, ob unser Verfahren geeignet sey eine solche Veränderung der Oberflächen-Beschaffenheit beim Alkohol nachzuweisen. — Ob die Veränderungen, welche etwa auf der ebenen Oberfläche ruhig stehenden Alkohols sich vollziehen möchten, durch eingetauchte Platten nach unserer Methode nachgewiesen werden können, erschien zweifelhaft, da beim Eintauchen die Oberfläche nothwendig erschüttert und theilweis erneuert werden mufste, dagegen war es leicht, die sich während des Eingetauchtseyns der Platte realisirenden Veränderungen künstlich zu machen, indem man von Zeit zu Zeit das zur Aequilibrirung der eingetauchten Platte erforderliche Gewicht ermittelte. Nahm diefs Gewicht allmählich zu oder ab, so ergab sich daraus eine Zu- oder Abnahme der capillar gehobenen Flüssigkeitsmenge, mithin eine Zu- oder Abnahme der Capillar-Constanten der Flüssigkeit.

Die Versuche der erstern Art wurden so angestellt, dafs man die Platte in bekannten Zeit-Intervallen bis an denselben Strich eintauchte und zusah ob das aequilibrirende Gewicht bei den aufeinanderfolgenden Eintauchungen ein anderes wurde. — Dabei ergab sich immer eine geringe Abnahme des letzteren, es wäre daher anzunehmen, dafs die Capillaritäts-Constante an der Oberfläche des ruhig stehenden Alkohols allmählich abnimmt. Uebrigens hat man hier neben der nicht zu vermeidenden theilweisen Erneuerung der Oberfläche in der Nähe der eingetauchten Platte auch noch mit der Unsicherheit der Einstellung des Strichs in das Niveau der ebenen Flüssigkeits-Oberfläche bei jeder Wägung zu kämpfen, wodurch eine scharfe Bestimmung des Verlaufes jener Abnahme sehr erschwert wird, ich verzichte defshalb auch auf ausführlichere Zahlen-Angaben.

Liefs man dagegen die bis zu einem bestimmten Strich eingetauchten Platten im Alkohol stehen und suchte nun von Zeit zu Zeit die aequilibrirenden Gewichte, so sah man dieselben continuirlich und nicht unbedeutend zunehmen, wie die unten mitgetheilten Zahlen ergeben werden, dabei wurde eine Gränze der Zunahme innerhalb der innegehaltenen Zeiträume niemals erreicht. Der Gedanke lag nahe, dafs hier eine Wasser-Anziehung durch den absoluten Alkohol erfolge und dadurch die Capillar-Constante allmählich erhöht werde. Dafs dies nicht der Fall sey, erwies sich aber einmal dadurch, dafs der Vorgang derselbe blieb als ein Gefäfs mit gebranntem Kalk und ein zweites mit concentrirter Schwefelsäure innerhalb des geschlossenen Wagekastens neben dem Glastrog mit Alkohol aufgestellt wurde, sodann auch dadurch, dafs wenn die Platte schliefslich herausgenommen und nach etwa halbstündigem Stehen an der Luft wieder eingetaucht wurde, dann der ursprüngliche Werth der Capillar-Constanten für Alkohol genau oder doch angenähert wieder erhalten wurde, woraus sich also ergab, dafs der Alkohol unverändert geblieben war. Die folgenden Beobachtungsreihen zeigen, dafs sich ein solches

Verhalten sowohl bei Silber- als auch bei Glas- und Messingplatten beobachten liefs:

Silberplatte in Alkohol.

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Platte

um	12h	35m	101,515 Gr.
um	1	10	101,536
um	3		101,580
um	4		101,616

Die Platte wurde herausgehoben, wieder eingetaucht

um	4h	30m	101,516

Glasplatte in Alkohol.

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Platte

um	2h	5m	35,270 Gr.
um	2	30	35,290
um	3		35,298
um	3	45	35,334
um	5	30	35,430

Die Platte wurde herausgehoben, wieder eingetaucht

um	6h	2m	35,298

Glasplatte in Alkohol (Aetzkalk und concentrirte Schwefelsäure im Wagekasten.)

Tara der bis Strich 3 eingetauchten Platte

um	7h	50m	35,930 Gr.
um	8	35	35,936
um	9	15	35,960
um	10		35,985

Messingplatte in Alkohol.

Tara der bis Strich 4 eingetauchten Messingplatte

um	9h	18m	94,726 Gr.
um	9	43	94,745

Zahlreiche andere Beobachtungsreihen ergaben ein entsprechendes Resultat.

Es entstand nun die Frage, ob sich nur der Capillaritäts-Coëfficient α oder vielleicht nur der Verdichtungs-

Coëfficient β oder auch beide zusammen, verändern. Wenn die auf der Oberfläche einer eingetauchten Platte verdichtete Flüssigkeitsmenge mit der Zeit zunehmen sollte, so müfste sich dies auch an ganz untergetauchten Platten nachweisen lassen, zu dem Ende wurden Versuche mit der Silberplatte angestellt. Das Resultat war ein negatives. Die Tara einer ganz untergetauchten Platte (89,856 Gr.) blieb nämlich, als die Beobachtung anfangs in viertelstündigen, dann in halbstündigen Intervallen wiederholt wurde, länger als zwei Stunden vollkommen unverändert, danach scheint der Werth von β nach der Zeit constant zu seyn, es müfste also α, unabhängig von β, bei längerem Eingetauchtseyn der Platte allmählich zunehmen. — Dieſs Ergebniſs steht freilich im Widerspruch mit den später anzuführenden theoretischen Betrachtungen, aus welchen hervorgehen würde, dafs α eine Function von β ist. Wir müssen für jetzt noch darauf verzichten, diesen Widerspruch zu beseitigen.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Resultate unserer Bestimmungen mit denen anderer Forscher zu vergleichen. Was zuerst den Werth der Capillar-Constanten des Alkohols nach unserer Auffassung betrifft, so kann derselbe verglichen werden mit den von Gay-Lussac, Hagen und Wertheim gegebenen Zahlen. Nach Wertheim ist das Volum, welches von 1^{mm} der Berührungslinie zwischen Platte und Alkohol getragen $= 3{,}169$ Cubikmllm.; nehmen wir das spec. Gewicht des von ihm angewendeten Alkohols $= 0{,}7945$, so erhalten wir nach unserer Bezeichnung $\alpha = 2{,}5178$. Nach unsern Beobachtungen ist ohne Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung

für Glas $\alpha = 2{,}5517$

für Messing $\alpha = 2{,}6774$

unter Berücksichtigung der Oberflächen-Verdichtung

für Glas $\alpha = 2{,}3250$

für Messing $\alpha = 2{,}4476$

Die Beobachtungen von Hagen und Gay-Lussac ergeben direct nur die Höhe, bis zu welcher sich der Alkohol an der benetzten Wand erhebt, daraus wird eben durch

theoretische Betrachtungen ein angenähert richtiger Werth für das gehobene Volum abgeleitet. Diese Berechnung ergiebt unter Zurückführung auf die von uns angewendeten Einheiten, wie schon Oben angeführt, aus den Beobachtungen von Hagen $\alpha = 2{,}9163$, aus den Beobachtungen von Gay-Lussac $\alpha = 3{,}0393$. Dabei ist zu bemerken, dafs Hagen einen Alkohol vom specif. Gewicht 0,7967, Gay-Lussac einen solchen vom specif. Gewicht 0,81961 anwendete [1]). Dafs die Capillaritäts-Erhebung unabhängig sey von der Substanz des festen Körpers, an welchem die Flüssigkeit aufsteigt, ist bis jetzt von allen Beobachtern behauptet worden. Schon Oerstedt [2]) kam bei seinen Untersuchungen über Capillarität zu diesem Resultat, in neuerer Zeit glaubte Hagen [3]) dasselbe für Messing, Glas, Buxbaum und Thonschiefer, Wertheim [4]) für Platin, Messing, Kupfer und Glas bestätigen zu können. Nach unseren Beobachtungen würde für Messing und Glas schon eine geringe Verschiedenheit der Erhebung anzunehmen seyn. Wertheim schiebt eine solche, wo er sie wahrgenommen hat, auf einen verschiedenen Grad der Oberflächen-Politur.

Schliefslich wollen wir noch in Betracht ziehen wie die Resultate unserer Untersuchung mit der bisherigen Capillaritäts-Theorie zu vereinigen seyen, und welche Veränderung sie für dieselbe bedingen werden.

Wertheim [5]) glaubt den Einfluſs der Krümmung der Oberflächen aus einer Verschiedenheit der Dicke der adhärirenden Schicht erklären zu können, und bringt diese Erklärung in Zusammenhang mit einer an und für sich sehr interessanten Thatsache, wonach eine Eisenchlorür-Auflösung zwischen zwei parallelen Eisenplatten höher aufsteigt, wenn dieselben magnetisch erregt sind, als wenn diefs nicht

1) *Poisson Théorie de l'action cap.* 234.
2) Die Beschreibung seiner Methode in Pogg. Ann. Bd. 53, S. 614.
3) Pogg. Ann. Bd. 67, S. 31.
4) *Ann. de Ch. et Ph. T.* 63, *p.* 173.
5) l. c. S. 200.

der Fall ist. Aber er giebt keine Gründe an für die Annahme, dafs die adhärirende Schicht auf Cylindern von gröfserem Durchmesser eine gröfsere Dicke haben soll, als auf solchen von kleinerem (für polirte Platten in Vergleich mit rauh gemachten sucht er diefs auf eine freilich auch wenig befriedigende Weise wahrscheinlich zu machen); aufserdem erscheint auch der Beweis, welchen er dafür angiebt, dafs an einer dickeren Schicht die Flüssigkeit höher aufsteigen müsse, nicht genügend begründet.

Dagegen glaube ich mich mit der Poisson'schen Theorie in Uebereinstimmung zu befinden, wenn ich den aus meinen Beobachtungen gefolgerten Umstand, dafs auf Oberflächen verschiedener Substanz und auf solchen gleicher Substanz aber verschiedener Krümmung, verschiedene Flüssigkeits-Mengen verdichtet werden, zur Erklärung der in diesen Fällen beobachteten Unterschiede der Capillaritäts-Constanten benutze, indem ich daran die Annahme knüpfe, dafs dabei die an den Oberflächen haftenden Schichten nicht sowohl von verschiedener Dicke als vielmehr aus verschieden verdichteter Flüssigkeit gebildet sind. Denn es ist gerade der Vorzug der Poisson'schen Capillaritäts-Theorie, dafs sie den Vorgang der capillaren Erhebung als abhängig nachweist, nicht nur von der schnellen Abnahme der Dichte an der freien Oberfläche der Flüssigkeit, sondern auch von der Verdichtung der letzteren an der festen Wand [1]). Wir brauchen aber nicht bei dieser allgemeinen Bemerkung stehen zu bleiben, es ist vielmehr leicht auch eingehender zu zeigen, dafs es mit der Poisson'schen Theorie sehr gut übereinstimmt, wenn wir das capillar gehobene Volum nicht mehr der Länge der Berührungslinie einfach proportional fanden, sobald wir nur berücksichtigen, dafs die Verdichtung der Flüssigkeit an den verschiedenen Theilen der Wand, welche wir betrachten, entweder weil dieselben aus verschiedenen Substanzen verfertigt sind, oder weil sie eine verschiedene Krümmung oder auch, wie Wertheim will, einen verschiedenen Grad der

1) *Théorie p.* 36.

Oberflächen-Politur besitzen, einen verschiedenen Werth erhält.

Es ist nämlich nach Poisson [1]) das Gewicht des gehobenen Flüssigkeits-Volums $= -\frac{1}{2}\int H \cos w\, ds$, hierfür setzt Poisson $-\frac{1}{2} Hc \cos w$, wo c die Länge der Contact-Linie, indem er $H = 2(q + q_1)\, \xi \cos w = \frac{q - \pi}{q + q_1}$ über die ganze Contactlinie als constant annimmt. Hierin ist q gleich einem dreifachen Integral, welches die Einwirkung der innern Flüssigkeit auf einen Punkt innerhalb der Flüssigkeits-Oberfläche dargestellt, und unter Einführung der bekannten Annahme über die Molecular-Attraction, wonach dieselbe in endlichen Entfernungen unendlich klein werden soll, auf ein einfaches Integral zurückgeführt werden kann. q_1 hat dieselbe Bedeutung bezüglich der Oberflächen-Schicht von abnehmender Dichte, π dagegen bezüglich derjenigen Flüssigkeits-Schicht, welche der Wand unmittelbar anliegt, und sich also im verdichteten Zustande befindet. Hiernach wird w, d. h. der Winkel, welchen eine Senkrechte zur Wandfläche mit der Senkrechten zu dem, der verdichteten Flüssigkeits-Schicht an der Wand angränzenden letzten Element der freien Oberfläche bildet, abhängig seyn von dem Verdichtungsgrade jener Wandschicht. Die bisherige Theorie hat nun zwar $\cos w$ als constant angenommen — eine Annahme die zunächst durch Angabe derjenigen Variabeln präcisirt werden mufs, bezüglich welcher die Constanz statt haben soll — $\cos w$ soll offenbar constant seyn bezüglich der Coordinaten, durch welche die Lage von verschiedenen Punkten bestimmt wird, an welchen Krümmung, Oberflächen-Beschaffenheit und Substanz der festen Wand verschieden seyn kann.

Sehen wir indessen zu, wie die verschiedenen Bearbeiter der Capillaritäts-Theorie zur Annahme dieser Constanz von w gelangen.

Bei Laplace und Thomas Young wird dieselbe eigentlich nur als Voraussetzung eingeführt, nicht erwiesen,

1) *Théorie p.* 74.

Poisson[1]) sucht einen Beweis dafür zu geben, dieser setzt aber voraus, dafs die Verdichtung an allen Stellen der Wand gleich und die Krümmung der letzteren auf die capillare Erhebung von verschwindendem Einflufs sey, was gerade durch unsere Beobachtungen widerlegt wird.

Gewöhnlich nimmt man an, dafs von Gaufs der strenge Beweis des Satzes $\cos w =$ constant geführt sey, es ist aber dagegen zu bemerken, dafs die Theorie von Gaufs wesentlich auf der Voraussetzung der Incompressibilität der Flüssigkeiten beruht. Sobald man sich zu der Annahme genöthigt sieht, dafs sich auf festen Wänden wägbare Mengen von Flüssigkeit im verdichteten Zustande befinden, so dafs also durch eine gröfsere oder geringere Erhebung der benetzenden Flüssigkeit an den Wänden auch das Gesammt-Volum der ersteren verändert wird, verliert die Gaufs'sche Theorie ihre Strenge und kann in ihren Folgerungen nur noch auf angenäherte Richtigkeit Anspruch machen.

Poisson hat ferner aus seiner Theorie die Folgerung gezogen[2]), dafs für alle benetzenden Flüssigkeiten $\cos w = -1$ also $w = 180°$ seyn müsse, indessen erscheint diese Folgerung ebenfalls nicht strenge, denn sie beruht auf der Voraussetzung, dafs in diesem Falle die Flüssigkeit an einer mit ihr selbst identischen Wandschicht aufsteige; diefs ist aber nicht richtig, denn die Wandschicht ist hier zwar von derselben chemischen Beschaffenheit, aber physikalisch durch die Verdichtung eine andere geworden, eine Aenderung, die je nach dem Grade dieser Verdichtung eine mehr oder weniger grofse Verschiedenheit zwischen jener Schicht und der innern Flüssigkeit hervorgerufen haben kann. Wobei freilich zu berücksichtigen ist, dafs die verdichtete Wandschicht wahrscheinlich nicht sprungweise, sondern vielmehr durch Schichten abnehmender Dichte in die innere homogene Flüssigkeits-Masse übergehen wird. Es würde sich aber zeigen lassen, dafs unter dieser Voraussetzung in dem Ausdrucke für A die Gröfse H von der Beschaffenheit der

1) *Théorie p.* 43.
2) *Théorie p.* 105.

Wand abhängig, mithin eine Function der Coordinaten werden müfste.

Nach diesen Bemerkungen scheint die Annahme $\cos w =$ constant nicht gerechtfertigt, vielmehr mufs man daraus schliefsen, dafs der Winkel w, unter welchem sich die capillare Oberfläche der Wandschicht anschliefst, von der Verdichtung in der letzteren abhängt, dafs in Folge dessen auch das am Element der Berührungs-Curven gehobene Flüssigkeits-Gewicht, $\Delta = -\frac{1}{2}\int H \cos w \, ds$, nicht für alle Elemente denselben Werth behält.

Wertheim hat bereits genügend hervorgehoben wie hiermit ein Fundamentalsatz der Capillaritäts-Theorie, welchen Laplace [1]) dahin ausspricht, dafs ein jedes gekrümmtes Stück der Wandfläche eben so wirkt, als wenn es auf eine Ebene abgewickelt als unrichtig nachgewiesen sey. Aber auch diejenige Annahme über das Wirkungs-Gesetz der Molecular-Kräfte, auf welche Laplace und Andere nach ihm als ganzes Gebäude ihrer theoretischen Untersuchungen über Capillarität gegründet haben, wird durch die hier mitgetheilten Thatsachen zweifelhaft.

Ist nämlich die Verdichtung der an der Oberfläche fester Körper haftenden Flüssigkeitsschichten von deren Krümmung abhängig, so kann diefs nur darin seinen Grund haben, dafs die Molecular-Wirkung in endlichen Entfernungen nicht unendlich klein ist, denn wäre diefs der Fall, so würde auf jedem Punkte eine gekrümmte Oberfläche eben so wirken wie die an dieselbe gelegte tangirende Ebene, mit welcher sie ja auf unendlich kleinem Abstand von jenem Punkte zusammenfällt.

Es scheint aber überdiefs nach unseren Beobachtungen, so weit die Angaben über das Gewicht der verdichteten Schichten Vertrauen verdienen — noch entschiedener, wenn man die Annahme solcher wägbaren Schichten ganz fallen läfst — dafs die Krümmung der Oberfläche nicht nur indirect durch den Unterschied dieser Verdichtung, sondern

1) *Méc. cél. Vol. T. 4 p.* 481.

auch direct durch eine Abhängigkeit der Molecular-Wirkung von derselben das Gewicht der capillar gehobenen Flüssigkeitsmenge bedingt, dann würde man sich aus einem analogen Grunde, wie den angeführten, um so mehr genöthigt sehen, jene Voraussetzung über das Wirkungs-Gesetz der Molecular-Kräfte fallen zu lassen.

Der Umstand, dafs die Capillaritäts-Constante des Alkohols an Zinkplatten kleiner ist als an Messingplatten, aber an einem Zinkcylinder von 15^{mm} Durchmesser bedeutend gröfser als an einem Messingcylinder von gleicher Dicke, läfst vermuthen, dafs, während die attractive Wirkung des Zink-Molecüls in der Einheit des Abstandes kleiner ist, als die des Messing-Molecüls, dieselbe für Zink langsamer abnimmt mit zunehmender Entfernung als beim Messing; die Constanten des Molecular-Gesetzes, durch welche die Geschwindigkeit dieser Abnahme bedingt wird, könnten also verschiedene Werthe haben für verschiedene Substanzen.

Um über alle diese Punkte näheren Aufschlufs zu erhalten, wird es nothwendig seyn, dafs sich das Augenmerk des Beobachters bei einer nach der vorstehend beschriebenen Methode angestellten Untersuchung, vorzugsweise auf die Oberflächen-Verdichtung richte, auf welche ich erst im Verlauf der Berechnung also nach dem Abschlufs des experimentellen Theils meiner Arbeit aufmerksam wurde. Diefs wird aber nicht möglich seyn, ohne eine schärfere Einstellung durch optische Hülfsmittel zu erzielen. Hierauf soll demnächst meine Bemühung gerichtet seyn. Aufserdem gedenke ich noch andere Metalle, namentlich Platin, in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen, zugleich aber auch durch anzustellende Versuche zu ermitteln, ob auch bei anderen Flüssigkeiten sich derselbe Einfluſs der Substanz und der Krümmung der festen Wand ergiebt, wie beim Alkohol.

II. *Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoffübertragung; von F. Kessler.*

Seyen R_α und R_β zwei Reductionsmittel (oxydirbare Stoffe), O_α und O_β zwei Oxydationsmittel (reducirbare Stoffe[1]) von solcher Beschaffenheit, dafs unter gewissen gleichartigen Bedingungen R_α mit O_α sich leicht, R_β mit O_β sich schwieriger oder gar nicht zerlege. Bringen wir dann unter jenen Bedingungen die vier genannten Stoffe zusammen, und finden, dafs nun die Zersetzung zwischen R_β und O_β erleichtert wird, so werden wir diese ansehen können als inducirt[2]) durch die zwischen R_α und O_α stattfindende Zerlegung.

Meistentheils, namentlich so weit die mir bis jetzt über solche Vorgänge bekannt gewordenen Beobachtungen reichen, specialisirt sich der bezeichnete allgemeine Fall der inducirten Sauerstoff-Uebertragung dahin, dafs entweder O_α mit O_β oder R_α mit R_β identisch ist. Zur leichteren Unterscheidung will ich den ersten Fall mit »inducirte Oxydation«, den zweiten mit »inducirte Reduction« benennen.

Unter diese beiden Abtheilungen ordnen sich folgende Einzelfälle:

1) Mit Einschlufs des Sauerstoffs, insofern dieser, indem er zur Oxydation verbraucht wird, selbst zu Null reducirt wird.

2) Die Bezeichnung »chemische Induction« ist bereits durch Bunsen und Roscoe (Pogg. Ann. C, S. 482) in die wissenschaftliche Nomenclatur eingeführt. Ich lasse es dahingestellt, ob die hier besprochenen Erscheinungen mit denen der »idiochemischen Induction« in so weit analog sind, dafs die von mir gewählten Benennungen auch fernerhin beibehalten werden dürfen.

Erster Specialfall: $O_\alpha = O_\beta$ (inducirte Oxydation).

	R_α	$O_{\alpha,\beta}$	R_β	Beobachter
in saurer Lösung	Eisenoxydul	Chlorsäure	Indigblau	Schönbein [1]
	»	Chromsäure	Iodkalium	
	»	»	Oxalsäure	Kessler [2]
	»	»	Weinsteinsäure	
	»	»	Stärkezucker	Bopp [3]
	Kupferoxydul	»	»	
	Eisenoxydul	Uebermangansäure	Chlorwasserstoff	Kessler [4]
	»	»	Weinsteinsäure	
	Arsenige Säure	»	»	
	Antimonoxyd	»	»	
in alkalischer Lösung	Kupferoxydul	Sauerstoff	Ammoniak	Tuttle [5] Schönbein [6] Peligot [7]
	»	»	Arsenige Säure	Girard [8]
	Ameisensäure	Uebermangansäure	Ammoniak	Pean de St. Gilles [9]

Zweiter Specialfall: $R_\alpha = R_\beta$ (inducirte Reduction).

	O_α	$R_{\alpha,\beta}$	$O\beta$	Beobachter
in saurer Lösung	Chromsäure	Zinnoxydul	Sauerstoff	Löwenthal [10]
	Uebermangansäure	»	»	
	Chlorige Säure	»	»	Lenssen und Löwenthal [11]
	Unterchlorsäure	»	»	
	Wasserstoffsuperoxyd	»	»	
	Ozon	»	»	
	Chromsäure	Schweflige Säure	»	
	Uebermangansäure	»	»	
in alkalischer Lösung	Iod	»	»	
	Chromsäure	Arsenige Säure	»	Kessler [12]

1) Pogg. Ann. Bd. CV, S. 265.
2) Pogg. Ann. Bd. XCV, S. 216 u. 225.
3) Chem. Pharm. Centr.-Bl. 1855, S. 463.
4) Pogg. Ann. Bd. CXVIII, S. 44, S. 61.
5) Liebig Jahresber. 1856, S. 311. 312.
6) Ebendaselbst.
7) Kopp, Jahresber. 1858, S. 200.
8) Liebig, Jahresber. 1851, S. 36.
9) Kopp, Jahresber. 1858, S. 584.
10) Journ. f. pr. Chem. Bd. LXXVI, S. 484 bis 494.
11) Journal f. pr. Chemie Bd. LXXXVI, S. 193 bis 215.
12) Pogg. Ann. Bd. CXIII, S. 142.

In dem Folgenden beabsichtige ich — theilweise als Fortsetzung der in Pogg. Ann. CXVIII, 17—70 veröffentlichten Arbeit — eine genauere Untersuchung einiger Fälle der vorgenannten, sowie eine Beschreibung neuer ähnlicher zu liefern.

Der Kürze wegen bezeichne ich wie früher mit *Schwefelsäure* eine Mischung von 1 Volum reinem Hydrat mit 4 Volum Wasser, spec. Gew. 1,23 usw.

Von den verschiedenen Eisenlösungen habe ich nur noch die Zehntel-Lösung weiter benutzt; anstatt der früher nicht genau justirten nahezu zwanzigstel Chromsäurelösung eine solche (Zehntel-Lösung) eingeführt, welche genau 4,91 Milligramm zweifach chromsaures Kali im Cubik-Centimeter enthielt. Die etwas concentrirter als früher hergestellte Lösung von übermangansaurem Kali bezeichne ich mit *Permanganat*-Lösung.

§. 1. Oxydation des Manganoxyduls inducirt durch die Arsenigsäure-Uebermangansäure-Reaction.

Behufs einer weiteren Prüfung des Bd. 118 S. 51—54 erörterten Verfahrens der Bestimmung der arsenigen Säure durch Uebermangansäure wurden folgende Versuche angestellt:

November 23.

I. Hülfsreihe, mittelst welcher die Zahlen der Col. (7) der folgenden, vorher angestellten Hauptreihe berechnet sind:

Wasser (vorher gefärbt)	Schwefels.		Eisenlösung	Permanganatlösung
200	20		2,5	2,86
		hinzugesetzt	3,5	3,88
			4,5	4,94
			4,5	4,92

II. Hauptreihe.

Beobachtet						Gefunden
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Wasser (vorher gefärbt)	Schwefels.	Zehntel-Arsenlös.	Permanganat. vorläufig	Eisenlösung	Permanganat. schliefsl.	5 Zehntel Arsenlös. aeq. Permanganat.
200	20	5	7,34	2,5	8,68	5,82
	hinzugesetzt	5	8,20	3,5	9,64	5,76
		5	8,84	4,5	10,66	5,72
		5	9,38	4,5	10,68	5,76

Während Col. (7) zeigt, dafs in der That die Mengen des Permanganats ziemlich genau proportional denen der arsenigen Säure sind, ergiebt sich aus Col. (4), dafs die nach einer neu hinzugesetzten Menge arseniger Säure zur Röthung der Flüssigkeit erforderlichen beständig zunehmen [1]), Schon die erste Zahl 7,34 ist aber nahe gleich $\frac{5}{4} \times 5{,}81$, beweist also, dafs beim anfänglichen Zusatz die ganze Menge der Uebermangansäure in Oxyd überging. Bei jedem folgenden Zusatz wurde also nicht nur die neu hinzugefügte arsenige Säure, sondern auch theilweise das durch den vorhergehenden Procefs in derselben Flüssigkeit entstandene Manganoxydul oxydirt. Die Menge desselben reicht, wie man leicht sieht, völlig dazu aus.

Demnach hätte eine ursprüngliche Erhöhung des Manganoxydulgehaltes der Flüssigkeit sogleich einen Mehrverbrauch an Permanganatlösung bewirken müssen.

Es wurde daher eine (auch bei allen späteren Versuchen benutzte) Lösung von 100 Grm. krystallisirtem eisenfreiem

1) Spätere mit veränderlichem Schwefelsäuregehalt angestellte Versuche ergaben die folgenden, obigen Columnen (4) und (7) entsprechenden, Permanganatmengen:

November 30.

	Zehntel Arsenl.	bei 190 Wasser 10 Säure		bei 180 Wasser 20 Säure		bei 160 Wasser 40 Säure	
		(4)	(7)	(4)	(7)	(4)	(7)
	5	7,50	5,92	7,54	5,94	7,40	5,86
hinzugesetzt	5	8,30	5,80	8,40	5,82	8,30	5,84
	5	8,96	5,78	9,04	5,78	8,90	5,84
	5	9,40	5,76	9,60	5,88	9,46	5,82
			23,26		23,42		23,36

schwefelsaurem Manganoxydul ($MnO\,SO_3 + 4aq$) in möglichst wenig Wasser, auf 200 CC. verdünnt, in veränderlichen Mengen hinzugesetzt. Zu einer jedesmal erneuerten Mischung von 200 Wasser, 20 Schwefelsäure (vorher gefärbt) und 5 Zehntel Arsenlösung wurden verbraucht:

November 23.

Beobachtet				Gefunden
Mangan-sulphatlös.	Permanganat vorläufig	Eisen-lösung	Permang. schliefsl.	5 Zehntel Arsenl aequiv. Permanganet.
0,5	9,48	4,5	10,94	5,84
1,0	10,20	5,5	12,06	5,86
2,0	10,96	6,5	13,16	5,86

Indem also auch bei grofsem Mangangehalt die aus der Rücktitrirung mittelst Eisenoxydul erhaltenen Zahlen ebenso ausfallen, wie die entsprechenden der vorhergehenden Versuchsreihe desselben Tages, zeigt sich, dafs bei der anfänglichen Sättigung, je höher der Mangangehalt der Flüssigkeit während der Oxydation der arsenigen Säure ist, eine absolut desto gröfsere, relativ aber immer kleinere Menge des Manganoxyduls in Oxyd übergeht.

Wie bei diesem Vorgange die Oxydation des Manganoxyduls lediglich an die Oxydation der arsenigen Säure gebunden ist, und nicht etwa von einer directen Einwirkung der Uebermangansäure auf Manganoxydul oder von einer besonderen Verwandtschaft des Manganoxyds zu Arsensäure herrührt, geht ohne weitere Versuche daraus hervor, dafs nach der zuletzt beendigten Oxydation des Eisenoxyduls, die freie Uebermangansäure wenigstens in den Fällen, wo der Mangangehalt der Flüssigkeit nicht künstlich sehr stark erhöht ward, über eine Viertelstunde mit der ihr eigenthümlichen Farbe sichtbar blieb.

In Flüssigkeiten von noch gröfserem Gehalte an Manganoxydul wie die hier angewendeten besafsen tritt allerdings die directe Oxydation desselben durch Uebermangansäure, besonders bei Gegenwart von Arsensäure, welche olivenbraune Färbung veranlafst und die Entstehung von Niederschlägen verhindert, mehr in den Vordergrund. Die Rosa-Färbung der Uebermangansäure verwandelt sich dann

allmählich zunächst in die granatrothe des schwefelsauren Manganoxydul-Oxyds.

§. 2. Oxydation des Manganoxyduls inducirt durch die Arsenigsäure-Chromsäure-Reaction.

Eine directe Einwirkung der Chromsäure auf Manganoxydul in saurer Lösung gab sich in keiner Weise zu erkennen, wo Flüssigkeiten, wie die hier benutzten Zehntel Chromlösung, Mangansulphat, Schwefelsäure (S. G. 1,23), Lösung von arsensaurem Natron und Wasser in den verschiedensten Verhältnissen mit einander vermischt, erwärmt oder dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden. Dagegen traten auffallende Farbenänderungen ein, wenn Lösungen von arseniger Säure, Manganoxydul und Schwefelsäure oder Salzsäure mit Chromsäure vermischt wurden.

Beispielsweise wurden von vier, je 10 Chromlösung und 1,5 Mangansulphatlösung enthaltenden Proben I allein, II mit 10 Schwefelsäure, III mit 20 Schwefelsäure, IV mit 20 Salzsäure vorher vermischt, auf 100 verdünnt. Nach Zusatz von je 5 Zehntel Arsenlösung (genau aequivalent 5,2 Chromlösung) wurde sofort I schwach grünlich gelb, II olivenbraun, III rothbraun, IV dunkelrothbraun und behielten diese Färbungen beliebig lange Zeit. Als zu gleichen Mischungen 10 Zehntel Arsenlösung gesetzt wurden, war I grünlich gelb, II olivenfarben, III rosa bis rothbraun, IV rosa bis braun. Entfärbt waren I und II in 20′, III in 30′ bis 40′, IV in 60′.

Hieraus ersieht man, dafs, selbst wenn so viel arsenige Säure zugegen ist, als nöthig, um die Chromsäure vollständig zu reduciren, ein Theil des disponiblen Sauerstoffs der letzteren sehr lange Zeit mit dem Manganoxydul vereinigt bleibt. Wie grofs dieser Theil (wenigstens) sey, habe ich einstweilen nur für den Fall zu bestimmen vermocht, wo so viel Chromsäure vorhanden ist als nöthig um die arsenige Säure ohne Gegenwart von Mangansulphat völlig zu oxydiren.

Januar 31.

1 Eisenlösung aequivalent 1 Chromlösung

	Beobachtet							Gefunden	
	Wasser	Mangansulphat	Schwefelsäure	Zehntel Chroml.	Zehntel Arsenl.	Wasser	Zehntel Eisenl.	10 Zehntel Arsenl. erford. Chroml.	also bleiben unwirksam Chromlös.
I	20	0	10	11,0	10	300	0,55	10,45	0,00
II	20	0	10	20,0	10	300	9,60	10,40	0,00
III	13,3	6,7	10	11,0	10	300	3,00	8,00	2,45
IV	13,3	6,7	10	12,0	10	300	3,25	8,75	1,70
V	13,3	6,7	10	14,0	10	300	4,05	9,95	0,50
VI	13,3	6,5	10	16,0	10	300	5,55	10,45	0,00
VII	13,3	6,7	10	18,0	10	300	7,45	10,55	0,00
VIII	13,3	6,7	10	20,0	10	300	9,60	10,40	0,00
IX	0	20,0	10	11,0	10	300	5,40	5,60	4,85

Zwischen dem Zusatze der Arsenlösung und dem des Wassers wurde immer 1′ gewartet. Eisenlösung wurde bis zum Entstehen der Berlinerblau-Reaction zugesetzt, welche natürlich immer erst eintrat, nachdem die Farbe des Manganoxyds verschwunden war.

Die Versuche I und II, verglichen, zeigen, dafs bei Abwesenheit von Manganoxydul in dieser Verdünnung die Oxydation der arsenigen Säure bei 11,0 Chromlösung ebenso vollständig vor sich ging, wie bei einem gröfseren Ueberschufs. Nach den ferneren Versuchen verhinderte also die Gegenwart des Manganoxyduls die Oxydation der arsenigen Säure in so weit, dafs dieselbe erst bei 16,0 Chromlösung total war. Bei noch höherem Manganoxydulgehalt (IX) ist die Menge der nicht oxydirten arsenigen Säure oder des oxydirten Manganoxyduls noch gröfser.

Bei bedeutend erhöhtem Säuregehalt findet jedoch eine directe Oxydation des Manganoxyduls statt. Als nämlich 20 Mangansulphatlösung, 10 concentrirte Schwefelsäure und 11 Chromlösung vermischt wurden, färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkel granatroth.

Es wurde versucht, durch Chlor, an Stelle der Chromsäure oder Uebermangansäure ähnliche Erscheinungen hervorzubringen, jedoch ohne Erfolg.

§. 3. **Wirkung des Manganoxyduls auf die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs bei der Eisenoxydul-Uebermangansäure-Reaction.**

Indem ich versuchte, bei Gegenwart von Salzsäure, die Oxydation des Manganoxyduls, bei gröfserem Ueberschusse desselben, durch die Eisenoxydul-Uebermangansäure-Reaction zu induciren, hatte zwar die Operation nicht den erwarteten Erfolg, wohl aber zeigte sich dabei die Abwesenheit des Chlorgeruchs, welcher sonst, wie ich Bd. 118 S. 43 schon erwähnt habe, immer sehr deutlich hierbei wahrzunehmen ist.

Nachdem einige vorläufige Versuche gezeigt hatten, dafs man bei Chlorwasserstoffsäure und Mangansulphat erheblich weniger Permanganatlösung bis zur bleibenden Röthung einer Eisenoxydullösung von constantem Gehalt gebrauche, als ohne Manganoxydul, wurden die folgenden Versuche angestellt.

November 26.

	Wasser	Mangan-sulphatl.	Schwefel-säure	Zehntel Eisenlös.	Permanga-natlösung	Chlorgeruch bemerkt
I	200	0	20	5	5,80	
II	190	10	20	5	5,78	
III	180	20	20	5	5,80	
			Salzsäure			
IV	200	0	20	5	6,48	stark
V	200	0,5	20	5	6,14	
VI	200	1	20	5	6,06	abnehmend
VII	200	2,5	20	5	5,96	
VIII	195	5	20	5	5,88	
IX	190	10	20	5	5,84	fast 0
X	180	20	20	5	5,82	
XI	200	0	20	5	6,28	stark
			Schwefel-säure			
XII	200	0	20	5	5,80	
XIII	190	10	20	5	5,82	
XIV	180	20	20	5	5,82	

Um aufser Zweifel zu stellen, dafs der Einfluſs nicht etwa von der in dem angewendeten Salze enthaltenen Schwefelsäure herrühre, wurde ferner noch eine Lösung von 25 Grm. trocknem Manganchlorür auf 50 CC. bereitet, und folgendes erhalten:

December 28.

Wasser	Mangan-chlorürl.	Schwefel-säure	Salz-säure	Zehntel Eisenl.	Permanga-natlösung	Chlorgeruch bemerkt
180	0	20	0	5	4,94	—
180	0	0	20	5	5,80	stark
170	10	0	20	5	4,94	fast 0
170	10	0	20	5	4,92	
170	10	20	0	5	4,94	—

Die nach der völligen Oxydation des Eisenoxyduls durch die vorwaltende Uebermangansäure eintretende Röthung ist zwar um so weniger anhaltend, als der Manganoxydulgehalt der Flüssigkeit höher ist; jedoch auch bei den stärksten hier vorgekommenen Zusätzen der Mangansalze immer noch so beständig, dafs sich ihr Eintritt mit hinreichender Sicherheit markirt.

Als wahrscheinliche Ursache dieser, die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs hemmenden Wirkung des Manganoxydulsalzes gebe ich, besonders gestützt auf Analogie mit einem anderen, sogleich zu erörternden Falle, folgende Hypothese.

Die Oxydation des Manganoxyduls wird ebensowohl durch die Eisenoxydul-Uebermangansäure-Reaction inducirt als durch die Arsenigsäure-Uebermangansäure-Reaction, und gewinnt umsomehr den Vorrang vor der inducirten Oxydation des Chlorwasserstoffs, als die Menge des Manganoxydulsalzes vorwaltet. Da aber Manganoxyd und Eisenoxydul nicht ohne gegenseitige Zersetzung nebeneinander bestehen können, so ist die Existenz des ersten von zu kurzer Dauer, um durch ein bleibendes Kennzeichen wahrgenommen zu werden.

Es ist also nicht die bloſse Gegenwart dieses Stoffes, sondern vielmehr seine chemische Thätigkeit, was die übri-

gen Reactionen bestimmt; eine Reihe von Verwandlungen, aus welchen der Stoff in seiner ursprünglichen Zusammensetzung wieder hervorgeht.

§. 4. Wirkung des Manganoxyduls auf die Oxalsäure-Uebermangansäure-Reaction.

Die Oxalsäure läfst sich nach Hempel[1]) mittelst Uebermangansäure volumetrisch bestimmen. Der Vorgang bei der Oxydation der Oxalsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung ist etwa folgender; »Nach dem Erwärmen bis auf 35° bis 40° ist beim Zusatze des Permanganats anfänglich die rothe Farbe ziemlich beständig. Ist aber das erstemal Entfärbung eingetreten, so geschieht diefs nachher immer geschwinder« (vergl. Mohr, Titrirmethode, Aufl. II, S. 156).

In der Voraussetzung, dafs der erwähnte leichtere Fortgang der Oxydation nach deren erstem Eintritte wesentlich durch das nunmehrige Vorhandenseyn von Manganoxydul verursacht werde, stellte ich die folgenden Parallelversuche an.

Dreien Mischungen von *A*, *B*, *C* von je 1 Oxalsäurelösung (enthaltend 63 Milligramm krystallisirter Säure in 1 CC.), 10 Schwefelsäure, 90 Wasser wurden bei 15°

	A	*B*	*C*
1) hinzugesetzt Mangansulphatlösung	0	1	2
2) 0,5 Permanganat. Die Flüssigkeit entfärbt	in 5′	sogleich	
3) Nach der ersten Entfärbung noch 2,5 Permanganat. Entfärbung eingetreten	in 5′	sogleich	
Die Färbung wurde bleibend bei Permanganat	10,15	10,05	10,00
Dauer des ganzen Versuchs . .	15′	3′	2′
Die Färbung war noch deutlich nach weiteren	30′	10′	10′

Die Oxydation wird also durch die Gegenwart des Mangansalzes wesentlich beschleunigt.

1) Kopp, Jahresber. 1853, S. 627.

§. 5. Wirkung des Manganoxyduls auf die Oxalsäure-Chromsäure-Reaction.

Es gelang nicht, mittelst Chromsäure und Mangansulphat eine völlige Oxydation der Oxalsäure zu bewirken unter Bedingungen, welche den im vorigen Paragraphen erwähnten ähnlich waren. Jedoch gab sich eine erhöhte Wirkung dieser Combination bei überschüssiger Oxalsäure in folgenden Parallel-Versuchen deutlich zu erkennen.

I *a*. 5 Oxalsäurelösung, 10 Schwefelsäure, 90 Wasser mit 5 Chromlösung vermischt. Nach 30′ noch unverändert gelb.

b. Die Mischung *a* getheilt und zur einen Hälfte 3 Mangansulphat gesetzt, änderte die Farbe binnen 1′ durch braun nach violett, der Farbe des durch Oxalsäure reducirten Chromoxyds.

II *a*. 5 Oxalsäurelösung, 5 Chromlösung, 10 Schwefelsäure, ohne Wasserzusatz waren nach einer Stunde noch gelb.

b. 5 Oxalsäurelösung, 5 Chromlösung, 7 Schwefelsäure, 3 Mangansulphat änderten die Farbe binnen 1′ durch roth nach violett.

Was die Theorie der in § 4 und 5 erwähnten Vorgänge betrifft, so nehme ich die Oxydation der Oxalsäure als primär, die des Manganoxyduls als inducirt an. Auch hier ist, wie bei den Vorgängen in § 3 die Existenz des Manganoxyds vorübergehend, da es neben Oxalsäure nicht bestehen kann.

§. 6. Oxydation der Weinsteinsäure inducirt durch die Reactionen.

$$\left.\begin{matrix} FeO \\ H_2FeCy_3 \\ SO_2 \\ AsO_3 \\ SbO_3 \\ SnO \end{matrix}\right\} \text{gegen} \left\{\begin{matrix} CrO_3 \\ Mn_2O_7 \end{matrix}\right.$$

Die angewendete Weinsteinsäurelösung enthielt stets 75 Milligramm krystallisirte Säure in 1 CC.

Eine directe Oxydation der Weinsteinsäure in den höchsten hier vorkommenden Concentrationen findet, wie folgende, bei 20° angestellte Versuche zeigen, in sehr geringem Grade statt.

I. 1 CC. Zehntel Permanganatlösung gesetzt zu einer Mischung von 100 Schwefelsäure und 8 Weinsteinsäurelösung war in 25′ fast, in weiteren 5′ völlig entfärbt.

II. 1 CC. Permanganatlösung zu einer Mischung von 10 Schwefelsäure, 90 Wasser und 8 Weinsteinsäurelösung war in 40′ fast, in weiteren 20′ völlig entfärbt.

III. 1 CC. Chromsäurelösung wurde zu analogen Mischungen gesetzt, welche sodann nach mehreren Stunden noch deutlich gelb gefärbt waren.

IV. 1 CC. Chromlösung zu 100 CC. Salzsäure (Sp. G. 1,12) und 4 CC. Weinsteinsäurelösung gesetzt, begann erst nach 5—6 Stunden, sich zu entfärben.

Dafs bei Gegenwart verschiedener oxydirbarer Metalloxyde die Oxydation der Weinsteinsäure und zwar in sehr verschiedenem Grade durch Oxydationsmittel bewirkt werde habe ich namentlich Bd. 118, S. 60 – 64 durch vereinzelte Versuche festgestellt. Nunmehr kam es darauf an, die »Gröfse der Induction«, d. h. die Menge der durch Induction oxydirten Weinsteinsäure für eine vermehrte Anzahl von Combinationen, sowie die Abhängigkeit der Induction von einigen der vielen Veränderlichen, welche dabei ins Spiel kommen können, zu ermitteln.

Im Allgemeinen habe ich nämlich nur die Menge der indifferenten, d. h. nicht oxydirbaren Säure und die der hinzugesetzten Weinsteinsäure verändert, während das Flüssigkeitsvolum vor dem Zusatze der Weinsteinsäure, die Menge und das Aequivalent des Reductionsmittels, das Aequivalent des Oxydationsmittels, sowie die Temperatur meistentheils constant blieben. Auch wurde das Oxydationsmittel immer der Mischung der übrigen Bestandtheile zugesetzt.

Bei den Uebermangansäure-Reactionen galt als Kennzeichen der Beendigung der Eintritt der Röthung, welche

indessen bei einigermafsen bedeutender Induction so wenig haltbar ist, dafs die Höhe der Zahlen dann wenig Werth besitzt. Bei den Chromsäure-Reactionen wurde für Eisenoxydul und Kaliumeisencyanür die Berlinerblau-Reaction, für Eisenoxydul (zur Vergleichung mit der vorigen), schwefelige Säure, arsenige Säure, Antimonoxyd und Zinnoxydul die Färbung der Flüssigkeit selbst, d. h. das beim Zusatze der Chromsäurelösung bei einem gewissen Punkte eintretende Vorwalten der gelben Farbe der Chromsäure gegen die specifische Farbe der noch einen Ueberschufs des Reductionsmittels enthaltenden Lösung gewählt.

Diese Farbe variirt nämlich, wie die folgenden Beispiele zeigen.

		15 vorstehender Zehntel Reductionslösung mit 80 Wasser, 20 Säure, 10 Chromlösung	25 der Zehntel Reductionslösung mit 60 Wasser, 20 Säure, 20 Chromlös.
bei Salz-Schwefelsäure	Eisenoxydul	Blau, ins Grüne	Blaugrün, etwas grau
	Schwefelige Säure	grünspan	glänzend spangrün.
	Zinnoxydul	fast rein blau	blau, sehr schwach grün
	Arsenige Säure	hell grau blau	graublau violett
	Arsenige Säure		
	Antimonoxyd	graublau, etwas grünlich. Dunkler wie bei arseniger Säure	graublau, etwas grün

Da in den Lösungen einer Reihe immer die gleiche Menge Chromoxyd enthalten war, so könnte nur vermuthet werden, es rühre die Farbenverschiedenheit her von der Natur des gegenwärtigen Stoffes. Vermischte ich aber einen Theil der hell graublauen mittelst arseniger Säure bereiteten Lösung mit überschüssiger schwefeliger Säure, so blieb dieser Theil gegen den Rest ebenso unverändert graublau, wie ein Theil der aus schwefeliger Säure entstandenen grünen Flüssigkeit seine Farbe behielt, als er mit hinreichenden Mengen von Arsenigsäure- oder Arsensäure-Lösungen vermengt ward. Ferner von einer Eisenlösung, von welcher 10 CC. ohne Weinsteinsäure 10,3 und mit 2 Weinsteinsäurelösung über 20 Chromlösung zur Oxydation verbrauchten, wurden

a. 20 CC. mit 10 Schwefelsäure, 70 Wasser und 20 Chromlösung vermischt. Farbe grün.

b. 10 CC. mit 10 Schwefelsäure, 70 Wasser, 2 Weinsteinsäurelösung und 20 Chromlösung vermischt. Farbe dunkelgrau violett, ziemlich undurchsichtig.

Als nun zu einem Theile von *a* noch 2 Weinsteinsäurelösung gesetzt wurden, behielt dieser genau die Farbe des Restes, ohne sich im Mindesten der Farbe von *b* zu nähern. — Diese Versuche zeigen, dafs die Farbenverschiedenheiten nur von dem Entstehungswege des Chromoxyds herrühren können.

Es wurde also zur Vergleichung stets ein Glas mit der Normalflüssigkeit neben das Probirglas gestellt. War die Induction jedoch bedeutend, so entstanden dermafsen tief graue Farbentöne, dafs die Farbe der Probirflüssigkeit nur mit sich selbst verglichen werden konnte, indem sie getheilt wurde und zu einer Hälfte eine gröfsere Menge, 0,5 und selbst 1,0 Chromlösung auf einmal gesetzt wurden. Gab sich dann nach etwa 2 Minuten keine Ausgleichung in der Farbe beider Theile kund, so wurde der Versuch als beendigt angesehen, und der Stand der Flüssigkeit notirt, obgleich, wo mehr als 20 Chromlösung verbraucht wurden, oft noch bis zu 2 Chromlösung hinzugesetzt werden mufsten, bis die gelbe Färbung 30′ anhielt.

Dieselbe Unsicherheit fand bei der Berlinerblau-Reaction statt. Eine Mischung, welche in den ersten Momenten auf der Palette gelb war, nahm bei hoher Induction nach einiger Zeit eine tiefblaue Färbung an [1]). Auch hier habe ich aus

1) Weinsteinsäure allein mit Eisenoxydsalz gemischt bläut durchaus nicht das Kaliumeisencyanid. Erst nach sehr langer Zeit beginnt eine solche Mischung auf der Pallette und zwar vom Rande des Fleckens aus blau zu werden. Diese Erscheinung ist durchaus verschieden von dem allmählichen Blauwerden einer Mischung von äufserst verdünnter Eisenoxydullösung mit Kaliumeisencyanid, welches durch die ganze Masse der Flüssigkeit erfolgt in der Weise, in welcher überhaupt jeder langsam entstehende Niederschlag sich bildet. Sie ist vielmehr eine Folge starken zerstreuten Tageslichtes und läfst sich noch viel deutlicher in ganz analoger Weise zeigen an einer Mischung von Oxalsäure, Eisenchlorid

Gründen, auf welche ich später zurückkommen werde, die Reaction als beendigt angesehen, sobald binnen 1′ keine Berlinerblaubildung mehr erfolgte.

Demgemäfs sind die hohen Zahlen eigentlich fast sämmtlich unter der Wahrheit, und ich theile sie unter diesem Vorbehalte nur mit, um eine oberflächliche Uebersicht über das Verhalten der Weinsteinsäure zu geben.

Da zwei der hier zu behandelnden Reductionsmittel: Zinnoxydul und schwefelige Säure in hohem Grade die Reduction des im Wasser gelösten Sauerstoffs induciren, so mufsten, besonders da diese Induction auch nach dem Säuregehalte variabel ist, für diese beiden Substanzen luftfreie Mischungen angewendet werden.

Ich versah deshalb eine 2 Liter haltende verkorkte Kochflasche mit zwei bis auf den Boden und einer bis an die Mündung reichenden Röhren, welche aufserhalb durch Quetschhähne verschliefsbar waren. Die erste stand mit einem selbstregulirenden Kohlensäure-Entwickelungs-Apparat[1]) in Verbindung; die zweite, heberförmig gekrümmt, diente später zum Abfüllen der Flüssigkeit. Nachdem das Wasser in der Flasche zum Sieden erhitzt und etwa 10′ darin erhalten war,

und Kaliumeisencyanid, welche sich im Dunkeln völlig, in einem Becherglase auf einem dunklen Tisch ziemlich lange unverändert gelb erhält, während ein Tropfen davon auf eine weifse Porcellanplatte gebracht vom Rande aus blau wird, wie auch die Flüssigkeit im Glase von oben her, wenn sie vor dem Fenster dem Lichte weifser Wolken ausgesetzt wird. Starkes zerstreutes Tageslicht ist auch die Ursache des früher (Bd. 118, S. 23) von mir erwähnten von selbst Blauwerdens der Mischungen von Eisenoxyd- und Kaliumeisencyanidlösungen. Vom Lichte bestrahltes Eisenchlorid bläut das unbestrahlte Kaliumeisencyanid, und umgekehrt, schwach, sowie eine Mischung beider im Lichte allmählich blau wird, im Dunkeln unverändert bleibt. Die Reduction des Eisenchlorids oder Kaliumeisencyanids aber wird im Lichte sehr energisch, wenn man demselben etwas arsenige Säure, Antimonoxyd in salzsaurer Lösung oder Weinsteinsäure zusetzt, welche Stoffe, vielleicht mit Ausnahme des Antimonoxyds, im Dunkeln wirkungslos sind.

1) Die Kohlensäure wurde entwickelt aus, beinahe durchsichtigem, Kalkspath und sehr verdünnter, mit etwas zweifach-chromsaurem Kali versetzter Salpetersäure.

wurde die Verbindung mit dem Kohlensäure-Apparat hergestellt, die dritte (Dampf-) Röhre abgesperrt, die Flüssigkeit der allmählichen Erkaltung überlassen und erst am folgenden Tage, bis wohin sie sich völlig mit Kohlensäure gesättigt hatte, benutzt. In derselben Weise wurde eine, 1 Liter haltende, Flasche mit Säure luftfrei gemacht, und konnten durch Abfüllen aus beiden Flaschen die luftfreien Mischungen in beliebigen Verhältnissen hergestellt werden.

Die Lösungen der Reductionsmittel wurden zunächst so bereitet, dafs sie etwas mehr als ihr gleiches Volum Chromlösung zur Oxydation erforderten. Nach einigen vorläufigen Versuchen wurden sie dann soweit verdünnt, dafs 10 CC. derselben mit 80 Wasser und 20 Säure genau 10 CC. der Chromlösung entsprachen. Die Permanganatlösung wurde durch Verdünnung der jedesmaligen Reductionslösung in 80 Wasser und 20 Säure gleichgestellt.

Bei den einzelnen Versuchen wurden zuerst immer 100 CC. der Mischung abgemessen, deren Säuregehalt in Volum die erste Columne angiebt, sodann 10 CC. der Reductionslösung und die mit *T* bezeichnete Anzahl von CC. Weinsteinsäurelösung hinzugesetzt, endlich die innerhalb der Tabellen stehende Anzahl von CC. des Oxydationsmittels bis zur Beendigung der Reaction verbraucht.

Zu berücksichtigen ist, dafs die Eisenlösung und Arsenlösung etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volums Schwefelsäure (Sp. G. 1,23), die Antimonlösung $\frac{1}{3}$ und die Zinnlösung, übrigens mittelst kohlensauren Wassers aus Zinnchlorür frisch bereitet $\frac{1}{10}$ ihres Volums freie Salzsäure (Sp. G. 1,12) enthielten, die Kaliumeisencyanür und Schwefeligsäurelösung nur mit Wasser bereitet waren.

Die Temperatur der Lösungen wurde zwischen 16° und 18° gehalten.

A. **Eisenoxydul und Chromsäure bei Schwefelsäure.**

α. **Ende der Reaction durch Färbung der Lösung.**

Säure	0 *T*	0,5 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*
0	10,0	17,5	20,0	22,5	23,5
10	10,0	16,5	20,0	23,0	26,5
20	10,0	15,0	18,5	22,0	26,5
40	10,0	14,0	17,0	21,0	25,0
100	10,0	13,5	16,0	19,0	23,0

β. **Ende der Reaction mit Kaliumeisencyanid.**

Säure	0 *T*	0,1 *T*	0,2 *T*	0,4 *T*	0,7 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*
20	10,0	11,2	12,5	14,1	16,8	18,6	22,0	25,2
20	10,0	11,4	12,6	14,5	16,5	18,7	22,7	25,6

Bei Anwendung einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser mufs bei 10 Eisenlösung und 0,5 Weinsteinsäurelösung eine nicht abzusehende Menge von Chromsäure hinzugesetzt werden, bis die gelbe Farbe bleibend wird. Das Eisenoxydul ist aber schon bei 10,0 Chromlösung völlig oxydirt, wie sich, wenn man das Nichteintreten der Berlinerblau-Reaction bei dieser Concentration nicht für entscheidend hält, leicht durch nachherige Verdünnung und Probe mit Kaliumeisencyanid zeigen läfst. Hier wird also die Induction = 0. Die fortwährende Entfärbung der Chromsäure rührt aber in diesem Falle von der directen Oxydation der Weinsteinsäure her, wie man durch einen Versuch ohne Eisenlösung nachweisen kann.

B. **Eisenoxydul und Chromsäure bei Salzsäure.**

Ende der Reaction mit Kaliumeisencyanid.

Säure	0 *T*	0,5 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*	
0	(10,0)	(17,5)	(20,0)	(22,5)	(23,5)	(aus *A*, *α* ent-
10	10,0	16,4	20,1	24,0	27,5	nommen)
20	10,0	15,6	20,4	27,0	30,5	
40	10,0	14,5	18,5	25,0	35,0	
100	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	

Eine Mischung von 100 Salzsäure, 10 Eisen und 8 Weinsteinsäure sogar, mit 10,1 Chromlösung vermischt und dann

auf 500 verdünnt, zeigt keine Berlinerblau-Reaction mehr. Bei 100 Salzsäure ist also die Induction = 0. Die directe Oxydation der Weinsteinsäure dagegen hat bei diesem Concentrationsgrade (vergl. Vers. IV im Eingang von §. 6) noch nicht begonnen.

C. Kaliumeisencyanür und Chromsäure bei Schwefelsäure.

Ende der Reaction mit Eisenchlorid.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*	8 *T*
1	10,0	12,9	14,2	15,5	16,8
10	10,0	13,8	17,2	21,9	27,4
20	10,0	14,5	17,9	23,9	31,2
40	9,9	13,7	17,3	24,8	33,4
80	9,9	12,3	16,1	23,2	34,4

D. Schwefelige Säure und Chromsäure bei Schwefelsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*	8 *T*
0	9,7	12,2	14,0	15,5	17,5
10	9,9	10,9	12,0	14,0	17,5
20	10,0	10,8	11,7	13,0	15,5
40	10,0	10,4	10,7	11,5	13,0
100	10,0	10,2	10,3	10,6	12,0

E. Arsenige Säure und Chromsäure bei Schwefelsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*
20	10,0	13,8	17,0	20,0
40	10,0	12,0	14,0	16,0
100	10,0	10,8	11,5	12,5

F. Arsenige Säure und Chromsäure bei Salzsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*
20	10,0	14,3	17,5	18,9
40	10,0	13,3	15,2	15,8
100	10,0	10,4	10,7	—

G. Antimonoxyd und Chromsäure bei Salzsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*	8 *T*
0		10,9	11,2	12,1	15,1
10	9,9	10,6	11,1	11,7	13,4
20	10,0	10,5	10,8	11,2*	11,8
40	10,0	10,1	10,3	10,4	10,6
100	10,0	10,0	10.0	10,1	10,2

Hierbei wurde noch der Einfluſs der Temperatur ermittelt.

80 Wasser, 20 Säure		80 Wasser, 20 Säure, 4 *T*	
Temp.	Chromlös.	Temp.	Chromlös.
4°	10,0	10°	10,9
20°	10,0	17°,5	11,2*
40°	10,0	30°	11,5

Ferner wurden bestimmte Mischungen, vorher durch 0,2 Chromlösung gelb gefärbt und ohne eine Normallösung zu Hülfe zu nehmen, alternirend einmal zuerst Antimonlösung (*A*) und dann Chromlösung (*C*) ein andermal umgekehrt zugesetzt und die Stände der Flüssigkeiten notirt, wie folgt:

80 Wasser, 20 Salzsäure

I.		II.	
A	*C*	*C*	*A*
3,0	3,0	3,0	3,1
6,0	6,0	6,0	6,0
9,0	8,9	9,0	9,0
12,0	11,9	12,0	12,0
15,0	14,9	15,0	15,0

80 Wasser, 20 Salzsäure, 4 *T*

III.			IV.		
A	*C*	*A*	*A*	*C*	*A*
		2,7			2,60
2,5	2,7	2,9	3	2,60	2,45
5,0	5,6	2,8	6	5,05	2,50
7,5	8,4	2,7	9	7,55	2,45
10,0	11,1	2,8	12	10,00	2,25
12,5	13,9	2,9	15	12,25	2,55
15,0	16,8		18	14,80	

Während I und II zeigen, daſs sich auch auf diese Weise die normale Zerlegung zwischen Antimonoxyd und Chromsäure sehr genau beobachten läſst, liefern III und IV, bei welchen die Differenzen übrigens ziemlich constant sind, zwei verschiedene Coëfficienten. Es ist nämlich

$$\text{aus III } \frac{C}{A} = 11{,}2$$

übereinstimmend mit dem *Versuch der Tabelle *G*,

$$\text{aus IV } \frac{C}{A} = 12{,}2$$

Es wurde also viel mehr Weinsteinsäure durch Induction oxydirt, wenn das Oxydationsmittel neben derselben sich im Ueberschufs befand, als wenn dieses, wie bei allen übrigen Versuchen der Mischung des Reductionsmittels und der Weinsteinsäure zugesetzt ward.

H. Zinnoxydul und Chromsäure bei Salzsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*	8 *T*
0	10,0	10,2	10,4	10,5	10,8
10	10,0	10,1	10,2	10,4	10,5
20	10,0	10,0	10,0	10,2	10,4
40	10,0	10,0	10,0	10,1	10,2

J. Eisenoxydul und Uebermangansäure bei Schwefelsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*
0	10,1 (1)	12,0 (2)	13,3 (3)	13,9 (4)
10	10,0	10,8	11,2 (5)	12,2 (6)
20	10,0	10,6	10,8	11,2 (7)
40	10,0	10,4	10,4	10,6
100	10,2	10,2	10,3	10,5

(1) trübte sich allmählich unter Absatz von Manganoxydhydrat, (2) erforderten noch 1,2, (3) noch 1,5, (4) noch 2,0, (5) noch 0,2, (6) noch 0,3 CC. Permanganatlösung bis zur einigermafsen beständigen Röthung. Keine der weinsteinsäurehaltigen Proben war überhaupt sehr beständig; bei denen der Verdünnung I ging die Farbe nach der ersten Röthung durch grün, gelb, roth, braun, gelb ins farblose über.

K. Antimonoxyd und Uebermangansäure bei Salzsäure.

Säure	0 *T*	1 *T*	2 *T*	4 *T*
0	10,7	13,9	15,6	17,0
10	10,2	10,0	10,1	10,2
20	10,0	10,0	10,0	10,1

Bei 40 Volumprocent Salzsäure begann schon die directe Oxydation des Chlorwasserstoffs.

L. Zinnoxydul und Uebermangansäure bei Salzsäure.

Säure	0 T	1 T	2 T	4 T	6 T
0	10,0	11,5	12,9	—	—
10	10,0	10,0	10,1	10,2	10,3
20	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Eine Vergleichung der vorstehenden Versuche beweist zunächst, dafs mit Ausnahme der Combination Antimonoxyd, Uebermangansäure, 10 Salzsäure, 1 T, wegen der durch Weinsteinsäure verhinderten Bildung von Manganoxyd (übereinstimmend mit einer früheren Beobachtung, Bd. 118, S. 61, Sept. 3, VIII und X), überall durch Zunahme der Weinsteinsäure auch die Induction vermehrt wird. Dagegen die Verticalcolumnen, welche die Menge der indifferenten Säure als Veränderliche enthalten, zeigen abwärts in einigen Combinationen überall eine Zunahme, in andern überall eine Abnahme, wieder in andern ein Maximum an einer Stelle, welches bei der Combination Kaliumeisencyanür-Chromsäure nach rechts abwärts geht.

Bei einer graphischen Darstellung, die Tmengen auf der *X*, die Chromsäuremengen auf der *Y* aufgetragen, bemerkt man, dafs die einem geringeren Säuregehalt entsprechenden Curven anfänglich gerader gegen die *X* aufsteigen, dafs ihr Asymptotenwinkel mit derselben aber schärfer ist als bei den Curven die einem gröfseren Säuregehalt entsprechen.

Im Allgemeinen scheint die Induction desto stärker zu seyn, je weniger leicht oxydirbar das Reductionsmittel ist. Wohl aber wirken noch andere Ursachen mitbestimmend ein, denn arsenige Säure, bei welcher die Oxydation durch Chromsäure langsamer als bei Eisenoxydul erfolgt, inducirt in viel geringerem Grade als dieses. Bei dem in stark sauren Lösungen so leicht oxydirbaren Antimonoxyd verschwindet die inducirte Oxydation durch Uebermangansäure völlig noch bis zu einem Gehalte von $2 . C_8 H_6 O_{12}$ auf $1 . Sb O_3$, so dafs also die volumetrische Bestimmung des Antimonoxyds in den »*émétiques*« durchaus zuverlässig ist. Bei Zinnoxydul endlich verschwindet die Induction in noch weiterem Umfange.

Alles dieses charakterisirt die völlige Verschiedenheit der inducirten und der directen Oxydation.

§. 7. Allgemeiner Fall der inducirten Sauerstoffübertragung.

Sättigt man eine weinsteinsäurehaltige Eisenoxydul- oder Kaliumeisencyanür-Lösung mit Chromsäure, so gelangt man, wie §. 6 erwähnt wurde, allmählich an einen Punct, wo ein Tropfen aus der Flüssigkeit genommen mit Kaliumeisencyanid, resp. Eisenchlorid, momentan eine farblose Mischung liefert, welche jedoch bald zu einem intensiven Blau nachdunkelt. Nimmt man, sobald dieſs geschehen, wieder einen Tropfen heraus, so erhält man die blaue Fällung mit Kaliumeisencyanid sogleich. Setzt man dann von Neuem Chromsäure hinzu, so kann man bei grofsem Weinsteinsäuregehalt diese Erscheinung innerhalb eines Zusatzes von 4 bis 5 CC. Chromlösung beliebig oft wiederholen, wobei natürlich immer längere Zeit zum Nachdunkeln nöthig wird.

Es mufs also nach der momentanen Oxydation des Eisenoxyduls in der Flüssigkeit immer wieder eine Neubildung desselben Körpers erfolgen, welche sich durch folgende Betrachtung einfach erklärt.

Obgleich Weinsteinsäure für sich Eisenoxyd nicht reducirt, so wird sie doch, indem ihr durch die Oxydation des Eisenoxyduls die Fähigkeit ertheilt wird, Chromsäure zu reduciren, in einen leichter oxydirbaren Körper verwandelt. Sie erlangt mithin wohl für die Dauer eines solchen Zustandes auch die Eigenschaft, Eisenoxyd zu reduciren, was ja, wie §. 6 besprochen wurde, unter dem Einflusse des Lichts ebenfalls geschieht.

Um nun diese supponirte Eigenschaft unabhängig von schon vorhandenem Eisenoxydul wieder hervorzurufen, wurde der arsenigen Säure gedacht, welche, ohne selbst ein starkes Reductionsmittel zu seyn, die Oxydation der Weinsteinsäure in hohem Grade inducirt, während sie selbst durch Chromsäure oxydirt wird.

Ich vermischte deshalb 10 Arsenlösung, 10 Weinsteinsäure, 10 Schwefelsäure, 2 Eisenchloridlösung (56 Milli-

gramm Eisen in 1 CC.) und 70 Wasser. Diese Mischung gab mit Kaliumeisencyanid auch nach längerem Warten keinen blauen Niederschlag. Zu derselben wurden nun auf einmal 10 Chromlösung gesetzt. In Folge dessen gab die Flüssigkeit sogleich mit Kaliumeisencyanid eine starke blaue Fällung. Der Versuch wurde sodann insofern abgeändert als die 2 Eisenchlorid durch eine aequivalente Menge von Kaliumeisencyanid ersetzt wurden. Die Flüssigkeit gab nun, vorher nicht, wohl aber nach dem Zusatze von 10 Chromsäurelösung sofort den blauen Niederschlag mit Eisenchlorid. Wurde Schwefelsäure, arsenige Säure, Weinsteinsäure, Eisenchlorid und Kaliumeisencyanid zusammengebracht, so wurde diese Mischung beim Zusatz von Chromsäure sofort blau. Bei Ausschluſs von Weinsteinsäure oder von arseniger Säure wurde durch (geringere Mengen von) Chromsäure keine Reduction des Eisenoxyds bewirkt.

Das Gelingen dieser Versuche rechtfertigt die oben über Neubildung des Eisenoxyduls bei der Combination Eisenoxydul-Chromsäure-Weinsteinsäure gemachte Hypothese. Sonach ist es auch nicht unwahrscheinlich, daſs bei den übrigen unter »inducirte Oxydation« begriffenen Fällen eine Reduction des Hauptoxydationsproductes theilweise wieder erfolgt.

§. 8. Oxydation des Chlorwasserstoffs inducirt durch die Antimonoxyd-Uebermangansäure-Reaction.

Eine Auflösung von 73 Milligramm reinem Antimonoxyd in 5 CC. Salzsäure mit 95 CC. Wasser vermischt (trübe) entwickelt während der Sättigung mit Permanganatlösung, besonders im Anfang, deutlich Chlor. Bei gröſserem Salzsäurezusatz (vorausgesetzt, daſs nicht mehr als 1 Volum Salzsäure auf 2 Volum Wasser genommen wird, wobei die directe Oxydation eintritt) entwickelt sich kein Chlor. Es hebt mithin eine gröſsere Menge von Chlorwasserstoff die inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs eben so auf wie die der Weinsteinsäure.

§. 9. Negative Resultate.

Kaliumeisencyanür wird in saurer Lösung bekanntlich durch Uebermangansäure in Kaliumeisencyanid verwandelt. Es war zu vermuthen, dafs in salzsaurer Lösung ebenso wie bei der Oxydation des Eisenoxyduls eine inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs eintreten werde. Das Versuchsresultat war:

März 20.

Wasser	Salzsäure	Schwefelsäure	Zehntel Kaliumeisencyanür	Permanganatlösung
80	0	10	10	10,15
80	10	0	10	10,15
80	10	0	10	10,20
80	0	10	10	10,15

Da die Resultate bei Schwefelsäure übereinstimmen mit denen bei Salzsäure, auch ein Chlorgeruch beim Sättigen nicht bemerkbar ist, so darf man wohl schliefsen, dafs eine inducirte Oxydation des Chlorwasserstoffs hierbei nicht stattfindet.

Bei dem hier angewendeten Verhältnifs zwischen Wasser, Säure und Salz, trübte sich die Flüssigkeit während des Zufliefsens des Permanganats nicht und konnte daher der Uebergang von der urangelben in die goldgelbe Farbe deutlich in einem Becherglase wahrgenommen werden. (Vgl. Mohr, Titrirmethode, Aufl. II, S. 184.)

§. 10. Inducirte Reduction des Sauerstoffs durch die Antimonoxyd-Chromsäure (Uebermangansäure)-Reaction.

Nachdem die Versuche mit Weinsteinsäure (§. 6) gezeigt hatten, dafs die inducirte Oxydation derselben von sehr verschiedener Gröfse je nach der Natur der inducirenden Oxyde ist, lag die Vermuthung nahe, dafs auch die inducirte Reduction des im Wasser gelösten Sauerstoffs, wo sie überhaupt stattfindet, nicht nothwendigerweise überall so energisch auftrete, wie bei der Oxydation des Zinnoxyduls oder der schwefeligen Säure durch Chromsäure oder Uebermangansäure, wobei unter günstigen Umständen fast die ganze

Menge des Sauerstoffs von dem Reductionsmittel aufgenommen wird.

Ich ward deshalb aufmerksam auf constante Differenzen, welche sich in einigen früher angestellten Versuchen (Bd. 118, S. 35 und 36) bei der Oxydation des Antimonoxyds durch Chromsäure in lufthaltigem Wasser gezeigt hatten. So waren, wie die a. a. O. entworfene Tabelle zeigt, beispielsweise bei 20 Salzsäure und 200 Wasser nach 2′ Wartezeit von 20 zu verbrauchender (Zwanzigstel) Chromlösung 0,20 unwirksam geblieben und wurden auch nach weiteren 6′ nicht zur Oxydation verwendet; ferner bei 20 Salzsäure und 400 Wasser nach 2′ noch 0,70, nach 16′ noch 0,65 Chromlösung unwirksam. Während ich damals den allerdings mir selbst paradox erscheinenden Schlufs daraus zog, das Antimonoxyd werde bei diesen Verdünnungen unvollständig oxydirt, obgleich es anfänglich den Sauerstoff viel schneller als die mit der Zeit vollständig oxydirbare arsenige Säure aufnehme, erschien es mir nunmehr möglich, dafs diese Unregelmäfsigkeit auf einer inducirten Reduction des Sauerstoffs beruhen möge; weshalb die folgenden vergleichenden Versuche in lufthaltigen und kohlensauren Mischungen vorgenommen wurden.

Da die mit Kohlensäure imprägnirten Flüssigkeiten sich in einem kalten Zimmer befanden, so wurden diese, wie auch die lufthaltigen Flüssigkeiten vor dem Zusatze der Chromlösung auf 20° erwärmt. Um Trübung zu vermeiden setzte ich erst die abgemessene Antimonlösung zur Säure und brachte dann die ganze Menge des Wassers auf einmal hinzu. Nach dem Zusatze der Chromlösung wurde, um die Oxydation vollständig zu machen, 5′ gewartet. Die Beobachtung wurde dadurch vereinfacht, dafs die nach dem allmählichen Eintritt der Berlinerblau-Reaction zuviel hinzugesetzten Tropfen Eisenlösung (vergl. Bd. 118, S. 23) nicht in Rechnung gezogen, sondern ebenso viel Tropfen Chromlösung (gewöhnlich nur zwei oder drei) hinzugefügt wurden und dann abgelesen ward.

Februar 22.

1 Eisenlösung aequivalent 1,026 Chromlösung.

Beobachtet					Gefunden	
(Zehntel) Antimonlösung	Salzsäure	Wasser	Zehntel Chromlösung	Eisenlösung.	10 Antimonlösung aeq. Chromlösung	Mittel
	Lufthaltig					
10	20	100	12,25	1,85	10,35	10,37 . *A*
10	20	100	12,65	2,20	10,39	
10	20	400	14,92	4,80	10,03	10,06 . *B*
10	20	400	16,50	6,25	10,09	
	Kohlensauer					
10	20	400	16,25	5,75	10,36	10,39 . B_1
10	20	400	16,75	5,20	10,42	

Ferner wurde eine etwa doppelt so starke (Fünftel) Antimonlösung bereitet durch Auflösung von 1,8 Grm. officinellem Antimonoxyd in 100 Salzsäure.

Februar 26.

1 Eisenlösung = 1,025 Chromlösung.

Beobachtet					Gefunden	
(Fünftel) Antimonlösung	Salzsäure	Wasser	Zehntel Chromlösung	Eisenlösung	5 Antimonlösung aeq. Chromlösung	Mittel
	Lufthaltig					
5	20	100	11,85	1,65	10,16	10,18 . *A*
5	20	100	11,60	1,35	10,21	
5	20	400	15,70	5,65	9,91	9,88 . *B*
5	20	400	15,50	5,50	9,86	
	Kohlensauer					
5	20	100	12,65	2,40	10,19	10,20 . A_1
5	20	100	11,95	1,70	10,21	
5	20	400	15,70	5,35	10,22	10,19 . B_1
5	20	400	15,60	5,30	10,17	

Mit Vernachlässigung der weniger als 0,05 CC. betragenden Differenzen ergiebt sich, wenn man die Beobachtungen jedes Tages unter sich vergleicht:

1) $A_1 = A$.

Die Induction ist also in concentrirten Lösungen = 0.

2) $B_1 - B = 0{,}30$.

Das Antimonoxyd hat also aus 400 CC. lufthaltigem

Wasser so viel Sauerstoff aufgenommen, als 0,30 Zehntel Chromlösung äquivalent sind.

3) $B_1 = A_1 = A$.

Die Oxydation ist also vollständig auch in 20 Salzsäure und 400 Wasser.

4) $B - A = 0{,}30$.

Diefs stimmt mit den früheren Beobachtungen überein, wo dieser Werth = 0,65 Zwanzigstel Chromlösung war.

Es war noch zu ermitteln, ob Aehnliches bei der Oxydation des Antimonoxyds durch Uebermangansäure vor sich gehe. Auch hierbei wurden beiderlei Mischungen vor dem Zusatze des Oxydationsmittels auf 20° erwärmt.

März 5.

Fünftel Antimon	Salzsäure	Wasser	Permanganatlösung Beob.	Corrigirt wegen der Farbe	
		Lufthaltig			Mittel
5	20	100	9,80	9,75	9,77 . A
5	20	100	9,85	9,80	
5	20	400	9,95	9,85	9,85 . B
5	20	400	9,95	9,85	
		Kohlensauer			
5	20	100	9,80	9,75	9,77 . A_1
5	20	100	9,85	9,80	
5	20	400	10,15	10,05	10,07 . B_1
5	20	400	10,20	10,10	

Hier beweist $A_1 = A$, dafs in concentrirten Lösungen die Induction = 0, $B_1 - B = 0{,}22$, dafs das Antimonoxyd so viel Sauerstoff, als in 0,22 Permanganatlösung disponibel sind, aus 400 lufthaltigem Wasser aufgenommen habe. Die Ungleichung $B_1 > A_1$ beweist nur, dafs die Reduction der Uebermangansäure in verdünnten Lösungen unvollständig ist, d. h. Manganoxyd entsteht. Endlich, dafs B sehr nahe gleich A, beruht auf einer Compensation beider in entgegengesetztem Sinne wirkenden Fehler.

Es wäre noch übrig, zu zeigen, dafs die Sauerstoff-Aufnahme des Antimonoxyds aus lufthaltigem Wasser nicht direct, sondern durch Induction stattfinde. Es wurden deshalb (März 18) drei Mischungen von je 5 Fünftel Antimonlösung, 20 Salzsäure, 400 lufthaltigem Wasser bereitet, und

zwar die zweite eine Stunde, die dritte anderthalb Stunden nach der ersten, und dann, sogleich, nach vorheriger Erwärmung auf 20°, die dritte zuerst und die erste zuletzt mit Permanganat titrirt. Jede derselben erforderte

10,30 CC. Permanganatlösung.

Hiernach findet also in anderthalb Stunden durchaus keine directe Oxydation des Antimonoxyds statt. Es wäre aber undenkbar, dafs von dem in 400 CC. Wasser gelösten Sauerstoff, der nach bekannten physikalischen Constanten so viel beträgt, als mindestens 4 CC. Zehntel Oxydationslösung aequivalent sind, plötzlich eine 0,3 CC. aequivalente Menge und nach längerer Zeit nicht mehr direct aufgenommen werden sollte. Mithin ist es nur möglich, dafs die durch obige Versuche dargelegten Differenzen auf einer verhältnifsmäfsig schwachen inducirten Reduction des Sauerstoffs beruhen.

Hiernach sind meine früher gezogenen Folgerungen, dafs Antimonoxyd in verdünnten Lösungen nicht vollständig oxydirbar sey, zu berichtigen. In der That wird das Antimonoxyd vollständig oxydirt, wenn auch zum Theil durch den im Wasser gelösten Sauerstoff.

Den im Eingange als bisher bekannt aufgestellten Fällen der inducirten Sauerstoff-Uebertragung sind nach Vorstehendem folgende hinzuzufügen:

R_α	O_α	R_β	O_β
Kaliumeisencyanür	Chromsäure	Weinsteinsäure	Chromsäure
Schwefelige Säure	»	»	»
Arsenige Säure	»	»	»
Antimonoxyd	»	»	»
Zinnoxydul	»	»	»
»	Uebermangansäure	»	Uebermangansäure
Antimonoxyd in schwach saurer Lösung	»	Chlorwasserstoff	»
Arsenige Säure	»	Manganoxydul	»
»	Chromsäure	»	Chromsäure
Oxalsäure	»	»	»
»	Uebermangansäure	»	Uebermangansäure

R_α	O_α	R_β	O_β
Eisenoxydul (?)	Uebermangansäure	Manganoxydul	Uebermangansäure
Antimonoxyd	»	Antimonoxyd	Sauerstoff
»	Chromsäure	»	»
Arsenige Säure	»	Weinsteinsäure	Eisenoxyd
»	»	»	Kaliumeisencyanid
Eisenoxydul	»	»	Eisenoxyd
Kaliumeisencyanür	»	»	Kaliumeisencyanid

Iserlohn im März 1863.

Nachschrift.

In das Verzeichnifs der bis jetzt festgestellten Fälle der inducirten Sauerstoff-Uebertragung (S. 219) hätten noch aufgenommen werden können folgende dem Verfasser erst nach der Abfassung des Vorstehenden bekannt gewordenen Reactionen.

Nach Schönbein[1]) wirkt Wasserstoffsuperoxyd in sehr verdünnter Lösung oxydirend auf Iodkalium, wenn Eisenoxydulsalz hinzukommt. Also nach den oben gebrauchten Symbolen

R_α = Eisenoxydul
$O_{\alpha\beta}$ = Wasserstoffsuperoxyd
R_β = Iodkalium.

Ferner liegt eine Beobachtung von Millon[2]) vor, wonach kleine Mengen von Chlor oder unterchlorigsauren Salzen in einer (kalischen) Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxyd-Kali einen Niederschlag von Kupferoxydul bewirken.

Bei dieser a. a. O. mit »eine eigenthümliche Aeufserung der Affinität« bezeichneten Reaction findet vermuthlich eine Oxydation der Weinsteinsäure auf Kosten des Kupferoxyds und der Unterchlorigen Säure statt. Nehmen wir letztere als primum movens an, so wäre also:

1) Kopp Jahresber. 1859, S. 63; Meifsner, Untersuchungen über den Sauerstoff S. 76.
2) Chemisches Centralblatt 1863, S. 255.

O_α = Unterchlorige Säure
$R_{\alpha,\beta}$ = Weinsteinsäure
O_β = Kupferoxyd.

Diefs wären also noch zwei Fälle, der eine von inducirter Oxydation, der andere von inducirter Reduction.

Iserlohn 3. Juni 1863.

Berichtigungen zu Band 118 dieser Annalen.

Seite 36, in der Tabelle, hinter VI lies 1,10 anstatt 0,75
Seite 37. Z. 7 v. u. lies Antimonlösung anstatt Chromlösung

III. *Mineralogische Mittheilungen; von Dr. G. vom Rath.*

Fortsetzung II.

7. Turnerit.

In den »Geognostisch-mineralogischen Beobachtungen im Quellgebiete des Rheins« (Zeitschr. der deutschen geolog. Ges. Bd. XIV.) erwähnte ich S. 445[1]) der Auffindung dieses so seltenen Minerals im Tavetscher Thale und versprach eine genauere krystallographische Bestimmung desselben, welche ich unter Berücksichtigung des Turnerit's aus dem Dauphiné in gegenwärtiger Mittheilung vorlege. Mit dem Namen Turnerit bezeichnete Lévy (1823) ein in kleinen, sehr glänzenden Krystallen von gelber Farbe am Berge Sorel im Dauphiné erscheinendes Mineral, und gab nach dem einzigen Stücke, welches ihm bekannt war, eine Bestimmung der Krystallform. Die Lévy'schen Angaben und Messungen finden

1) Dort führte ich bereits einige am Tavetscher Turnerit gemessene Winkel an, denen ich nur eine »annähernde Genauigkeit« zuschreiben konnte. Wo jene Angaben von den in dieser Mittheilung enthaltenen abweichen, ist den neueren Messungen ein gröfseres Gewicht beizulegen.

sich in der *Elementary introduction of Mineralogy* von Phillips, S. 382. (1823), durch den Buchstaben *L* von Phillips eigenen Messungen unterschieden. Lévy erkannte das monokline System des Turnerits. Die von Phillips gegebene Zeichnung stellt einen durch die Schiefendfläche tafelförmigen Krystall dar von grofsem Flächenreichthum, indem derselbe folgende Flächen aufweist, siehe die Linearprojection Fig. 1 Tafel III: *m*, *l*, *i*; *c*, *u*, *x*; *v*, *e*, *o*; *b*; *s*; *z*. Aufserdem führt Phillips noch zwei Flächenpaare auf aus der Diagonalzone von *c*, von denen das eine zwischen *e* und *v*, das andere zwischen *o* und *e* liegt. Zu jener ersten Turnerit-Zeichnung ist zu bemerken, dafs sie die Lage der Fläche, *u* = (*a* Phillips) zum schiefen Prisma *z* = (*f* Phillips) irrig angiebt. Diefs letztere schiefe Prisma fällt nämlich in die Diagonalzone von *u*.

Lévy (1837) gab in der *Déscription d'une collection etc. Atlas Pl. LXXXII* eine neue Zeichnung, welche einen nicht tafelförmigen, sondern mehr prismatischen Krystall darstellt, an welchem das verticale Prisma *m*, die Endfläche *c*, das schiefe Prisma *e* ungefähr im Gleichgewicht stehen. Lévy's Angaben wiederholt Miller (1852), indem er die von Lévy und Phillips gemessenen Kantenwinkel beifügt. Die Zeichnungen, sowohl die schiefe Projection Lévy's, als die gerade Projection Miller's, sind indefs nicht ganz fehlerfrei. Des Cloizeaux hat den Turnerit (*Manuel de Minéralogie* 1862. Bd. 1, S. 533) von Neuem gemessen, sowie die Kenntnifs desselben durch Auffindung eines neuen Prisma's *t* bereichert. Des Cloizeaux fügte seiner Beschreibung zwei Zeichnungen von Krystallen hinzu, welche einen tafelförmigen Habitus durch Vorherrschen von *c* erhalten. Die Angaben dieses Mineralogen wurden mir erst bekannt, nachdem ich die Untersuchung des Tavetscher Turnerits beendet hatte.

Die Flächen des Turnerit's lassen sich zwar auf ungefähr rechtwinklige Axen zurückführen, doch ist die Abweichung vom rechten Winkel nicht unerheblich und die Formeln der Flächen lassen an Einfachheit zu wünschen übrig.

Das nahe rechtwinklige Axensystem:

$$a : b : c = 0{,}899351 : 1 : 0{,}191714$$

mit dem Axenwinkel 90° 41′ 50″ (den die Axen $a : c$ vorne oben bilden) führt zu folgenden Flächenzeichen:

Verticales Prisma	m	$= (a : b : \infty c)$
» »	l	$= (a : \frac{1}{4} b : \infty c)$
» »	i	$= (a : 2b : \infty c)$
Längsfläche	b	$= (b : \infty a : \infty c)$
Schiefe Endfläche	c	$= (a : c : \infty b)$
» »	x	$= (\frac{1}{4} a' : c : \infty b)$
» »	u	$= (\frac{1}{6} a : c : \infty b)$
Schiefes Prisma	n	$= (a : \frac{3}{5} b : c)$
» »	v	$= (a : \frac{2}{5} b : c)$
» »	e	$= (a : \frac{1}{5} b : c)$
» »	o	$= (a : \frac{1}{10} b : c)$
» »	r	$= (\frac{1}{4} a' : \frac{1}{5} b : c)$
» »	w	$= (\frac{1}{4} a' : \frac{1}{10} b : c)$
» »	s	$= (\frac{3}{7} a' : \frac{3}{5} b : c)$
» »	t	$= (\frac{3}{8} a' : \frac{3}{5} b : c)$
» »	z	$= (\frac{1}{6} a : \frac{1}{5} b : c)$

Die Linearprojection Tafel III Fig. 1 ist auf die Ebene der den obigen Flächenzeichen zu Grunde liegenden Axen a und b ausgeführt. Die Projections-Ebene schneidet demnach die Horizontalebene unter 0° 41′ 50″.

Die vorstehenden Flächen habe ich mit Ausnahme der Flächen u und e an dem Tavetscher Turnerit beobachtet. Diese beiden Flächen bemerkte schon Phillips an einem Dauphinéer Krystall; und auch ich habe sie an Krystallen dieses Fundorts, welche mir Prof. G. Rose gütigst zur Verfügung stellte, gefunden und sie demgemäfs in mehrere der diese Mittheilung begleitenden Zeichnungen eingetragen. Das schiefe Prisma n ist bisher nicht angegeben worden. Die beiden Phillips'schen schiefen Prismen aus der Diagonalzone von c, von denen das eine zwischen e und v, das andere zwischen o und e liegen würde, wurden in obiger Zusammenstellung nicht aufgenommen, weil die Messungen Phillips nicht zu wahrscheinlichen Formeln führen; jene

Flächen auch von Miller in der neuen Auflage der Phillips'schen Mineralogy nicht angegeben werden. Einfacher werden die Formeln der Turnerit-Flächen, wenn man c zur basischen Endfläche nimmt, wie es auch bereits Miller gethan. Das Axenverhältnifs wird nun

$$a : b : c = 0{,}921696 : 1 : 0{,}958444.$$

Die neue Axe a neigt sich nach vorne hinab, indem sie mit der Verticalaxe den Winkel 102° 42′ bildet. Als Zeichen der Flächen erhält man nun:

$$m = (a : b : \infty\, c),\ \infty\, P$$
$$l = (a : \tfrac{1}{2} b : \infty\, c),\ \infty\, P\tfrac{1}{2}$$
$$i = (a : 2b : \infty\, c),\ \infty\, P2$$
$$b = (b : \infty\, a : \infty\, c),\ \infty\, P\infty$$
$$c = (c : \infty\, a : \infty\, b),\ 0P$$
$$x = (a' : c : \infty\, b),\ +P\infty$$
$$u = (a : c : \infty\, b),\ -P\infty$$
$$n = (3b : c : \infty\, a),\ (\tfrac{1}{3} P\infty)$$
$$v = (2b : c : \infty\, a),\ (\tfrac{1}{2} P\infty)$$
$$e = (b : c : \infty\, a),\ (P\infty)$$
$$o = (\tfrac{1}{2} b : c : \infty\, a),\ (2P\infty)$$
$$r = (a' : b : c),\ +P$$
$$w = (a' : \tfrac{1}{2} b : c),\ +(2P2)$$
$$s = (3a' : 3b : c),\ +\tfrac{1}{3} P$$
$$t = (2a' : 2b : c),\ +\tfrac{1}{2} P$$
$$z = (a : b : c),\ -P$$

Die Fig. 2 Tafel III zeigt die Flächen projicirt auf die basische Fläche c. Aus beiden Liniensystemen (Fig. 1 und 2) ersieht man sofort die wichtigsten Zonen:

Die Diagonalzone von c begreift zehn Flächen:

$$c,\ n,\ v,\ e,\ o,\ b,\ o',\ e',\ v',\ n'.$$

Die horizontale Zone umfafst sieben Flächen:

$$i,\ m,\ l,\ b,\ l',\ m',\ i'.$$

Es folgen in Bezug auf die Zahl der zugehörigen Flächen die beiden Endkantenzonen von c mit je sechs Flächen.

$$c,\ z,\ m,\ r',\ t',\ s' \text{ und}$$
$$c,\ z',\ m',\ r,\ t,\ s.$$

Die Diagonalzone von x zählt gleichfalls sechs Flächen:

$x, r, w, b, w', r'.$

Endlich verdienen noch Erwähnung die beiden Endkantenzonen von x mit je fünf Flächen:

x, v, z, i, s und
$x, v', z', i', s'.$

Alle anderen Zonen zählen weniger als fünf Flächen. Die Betrachtung der beiden geraden Projectionen, Fig. 3 (auf die Horizontalebene) Fig. 4 (auf die Längsfläche), lehrt, wie vortrefflich jede Fläche durch ihre betreffenden Zonen bestimmt werden kann. Die Fundamentalwinkel, welche der obigen Axenberechnung zu Grunde gelegt wurden, sind:

$m' : r = 141° 23'$, $r : x = 143° 44'$, $m : b = 131° 58'$.

Diese Messungen wurden an dem einzigen bisher bekannten Tavetscher Turnerit-Krystall ausgeführt, sind indefs das Mittel wiederholter Beobachtungen und Einstellungen. Dieselben Kanten wurden schon früher für den T. aus dem Dauphiné gemessen:

$m' : r = 141° 23'$ von Marignac, $= 140° 50'$ von Lévy. Dieselbe Kante berechnet Des Cloizeaux aus seinen Fundamentalwinkeln $141° 25'$.

$r : x$ maafs Phillips $143° 30'$, Des Cloizeaux berechnete $= 143° 30'$.

$m : b$ maafs Phillips $131° 55'$, Miller $131° 50'$, Des Cloizeaux berechnete $= 131° 50'$.

In folgender Tabelle stelle ich die berechneten und gemessenen Kantenwinkel des Turnerit's zusammen.

Die Winkel unter I sind von mir berechnet aus den obigen drei Fundamentalwinkeln des Tavetscher Turnerits. II weist die von Des Cloizeaux berechneten Winkel auf; dieses Forschers Fundamentalwinkel sind mit einem * bezeichnet, unter III stehen die von Lévy, unter IV die von Phillips. Unter V die von Marignac am Dauphinéer Turnerit gemessenen Neigungen. VI enthält die von mir theils am Tavetscher (T), theils am Dauphinéer (D) Turnerit gemessenen Winkel.

Noch bemerke ich, dafs die Querfläche a nur als Spaltungsrichtung nicht als Krystallfläche erscheint.

	I	II	III	IV	V	VI
				(Levy)	(Phillips)	(Marignac)	(v. R.)
$m:a$	= 138°2′	—	—	—	—	—
$m:b$	= *131 58′	131°50′	—	131°55′	131°50′	—
$m:c$	= 99 24,5′	*100 0′	99°40′	—	100 25′	—
$l:a$	= 119 4′	—	—	—	—	—
$l:b$	= 150 56′	150°49′	—	150°55′	150°55′	150°58′ T
$l:c$	= 96 8′	96 32′	—	—	96°49′	—
$i:a$	= 155 47′	—	—	—	—	—
$i:b$	= 114 13′	114°7′	—	—	114°22′	—
$i:c$	= 101 34′	102 17′	—	—	—	—
$u:a$	= 142 15′	—	—	—	—	—
$u:b$	= 90 0′	—	—	—	—	—
$u:c$	= 140 27′	140°40′	—	—	—	—
$x:a$	= 130 3′	—	—	—	—	—
$x:b$	= 90 0′	—	—	—	—	—
$x:c$	= 127 15′	*126°31′	—	—	126°31′	—
$o:a$	= 95 58′	—	—	—	—	—
$o:b$	= 151 52′	—	—	—	—	—
$o:c$	= 118 7′	118°2′	—	117°48′	—	—
$e:a$	= 99 14′,5	—	—	—	—	—
$e:b$	= 133 4′,5	—	—	—	—	133°11′D
$e:c$	= 136 55′	136°48′	137°22′	—	136°43′	—
$v:a$	= 101 29′,5	—	—	—	—	—
$v:b$	= 115 2′	—	—	—	—	—
$v:c$	= 154 58′	154°51′	155°17′	—	—	154°10′ T [1]) / 156 0′
$n:a$	= 102 7′	—	—	—	—	—
$n:b$	= 107 8′,5	—	—	—	—	—
$n:c$	= 162 41′,5	—	—	—	—	—
$x:a$	= 133 0′	—	—	—	—	—
$x:b$	= 120 24′	—	—	—	—	—
$x:c$	= 131 41′	131°55′	—	—	—	—
$r:a$	= 121 15′	—	—	—	—	—
$r:b$	= 126 16′	126°30′	—	126°30′	126°25′	126°16′ T
$r:c$	= 119 12′,5	—	—	—	—	119 8′ T
$w:a$	= 111 15′	—	—	—	—	—
$w:b$	= 145 43′,5	145°57′	—	146°10′	145°53′	—
$w:c$	= 109 56′	109 28′	—	—	109 5′	—
$s:a$	= 97 3′	—	—	—	—	—
$s:b$	= 107 34′,5	—	—	—	—	—

1) Auf v zwei bilden, deren Mittel = 155° 5′.

	I	II	III (Levy)	IV (Phillips)	V (Marignac)	VI (v. R.)
$s:c$	= 153 25′	153°17′	—	153°52′	152°55′	—
$t:a$	= 105 30′	—	—	—	—	—
$t:b$	= 114 35′	—	—	—	—	—
$t:c$	= 142 6′	141°41′	—	—	141°15	—
$n:m$	= 110 41′,5	—	—	—	—	—
$n:m'$	= 92 21′	—	—	—	—	—
$v:m$	= 115 32′	—	—	—	—	—
$v:m'$	= 97 45′	—	—	—	—	—
$e:m$	= 125 11′,5	—	—	—	—	—
$e:m'$	= 109 43′,5	—	—	—	—	—
$m:i$	= 162 15′	162°17′	162°15′	—	162°32′	
$m:l$	= 161 2′	161 1	161 2′	—	160 55′	161°4′ T 161 7′ D
$m':r$	= *141 23′	141°25′	140°50′	—	141°23′	—
$m':w$	= 132 26′	—	—	—	—	—
$m':x$	= 118 35′	118°27′	—	118°45′	—	—
$m:u$	= 126 0,5′	126 25′	—	126 10′	—	—
$m':t$	= 118 29′,5	118 19′	—	—	118°21′	—
$m:s$	= 107 10′,5	106 43′	—	—	106 41′	—
$l:e$	= 132 27′	—	—	—	—	—
$l':e$	= 121 15′	—	—	—	—	—
$l':w$	= 154 32′	154°0′	—	—	154°6′	—
$l:u$	= 112 35′	—	—	—	—	—
$l':x$	= 108 13′	—	—	—	—	—
$l':r$	= 140 16′,5	—	—	—	—	140°20′ T 140°15′ D
$i:u$	= 136 9′	—	—	—	—	—
$i':x$	= 125 56′	—	—	—	—	—
$i':v$	= 89 32′	—	—	—	—	—
$i:r$	= 135 42′	—	—	—	—	—
$e:w$	= 172 46′	—	—	—	—	—
$e:r$	= 139 30′,5	139°7′	—	—	—	—
$e:u$	= 124 16′,5	—	—	—	—	—
$e:s$	= 149 21′	149°16′	—	—	149°21′	149°22′ D
$e:x$	= 116 14′	—	—	—	—	—
$v:u$	= 134 19′	—	—	—	—	—
$v:s$	= 159 52′,5	—	—	—	—	159°48′ T
$s:x$	= 143 23′	—	—	—	—	—
$v:x$	= 123 15′,5	—	—	—	—	—
$w:x$	= 154 16′,5	—	—	—	—	—
$t:r$	= 157 6′,5	—	—	—	—	—
$s:r$	= 145 47′,5	—	—	—	—	—
$t:s$	= 168 41	—	—	—	—	—
$t:e$	= 149 22′	—	—	—	—	—

	I	II	III (Levy)	IV (Phillips)	V (Marignac)	VI (v. R.)
$t:x$	= 146 52′	—	—	—	—	—
$r:x$	= 105 45′	—	—	—	—	—
$x:u$	= 149 36′	149° 44′		149° 38′	—	—
$n:v$	= 172 6′,5	—	—	—	—	172°20′ T.
$v:e$	= 161 57½′	—	—	—	—	162 0 T.
$r:w$	= 150 32′,5	—	—	—	—	—
$u:x$ über c	= 87 42′	—	—	—	—	—
$m:m'$	= 96 4′	* 96°20′	96°10′	—	96°20′	—
$r:x$	= *143 44′	143 30′	—	143°30′	—	—

In der Dauphiné findet sich der Turnerit in tafelförmigen Krystallen (s. Fig. 5 [1]) Tafel III, und die beiden Figg. Des Cloizeaux's Atl. Pl. XLII.), seltener in niedrigen Prismen, wie Lévy's Zeichnung lehrt. Der einzige bisher bekannte Krystall aus dem Tavetscher Thal ist parallel der Axe *b* ausgedehnt, sodafs sich die Endflächen in Kanten schneiden, wie es beim Epidot der Fall ist. Die Fläche *c* ist etwas gebogen, alle anderen Flächen, eben und stark glänzend. Der Tavetscher Turnerit (s. Fig. 6) ist deutlich spaltbar parallel der Längsfläche *b*, weniger parallel der Querfläche *a*. Der Bruch muschlig, diamantglänzend, die Farbe gelb, wie manche Titanite.

Das Handstück, worauf der Turnerit-Krystall in Begleitung von gelbem Bergkrystall und Anatas aufgewachsen war, ist Talkschiefer und stammt von Sta. Brigitta bei Ruaeras.

8. Mizzonit.

Scacchi bezeichnete im 3. Ergänzungsbande dies. Ann. S. 478 mit dem Namen Mizzonit ein dem Mejonit verwandtes Mineral auf Somma-Auswürflingen, und begründete die Trennung vom Mejonit vornehmlich durch folgende Verschiedenheiten:

1) Durch ein Versehen des Hrn. Lithographen sind die schiefen Projectionen, Figg. 5 und 6, nicht ganz richtig gestellt worden. Die der Axe *b* parallelen Kanten dürfen nämlich in jenen Projectionen nicht horizontal erscheinen, müssen vielmehr von der Linken zur Rechten etwas abwärts sinken. Die Richtigkeit der Figg. in sich leidet indefs durch jenes Versehen keine Einbufse.

Die Mizzonit-Krystalle zeigen die Flächen des ersten quadratischen Prisma's ausgedehnt und gestreift, aufser dem Hauptoktaeder, dessen Endkanten von Scacchi um $\frac{1}{8}$ Grad. weniger stumpf gefunden wurde, als diejenige des Mejonits, häufig auch die gerade Endfläche; sie sind aufgewachsen auf einem wesentlich aus glasigem Feldspath bestehenden Gesteine; das Mineralpulver löst sich nur schwer in Chlorwasserstoffsäure auf.

Die Mejonit-Krystalle zeigen das zweite quadratische Prisma mit herrschenden Flächen, aufser dem Hauptoktaeder zwar noch andere Oktaeder und ein Dioktaeder, aber nicht oder nur höchst selten die Endfläche; sie sind aufgewachsen in Drusen von Kalkstein-Auswürflingen; werden leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

G. Rose in seinem »Krystallo-chemischen Mineralsystem« (1852) S. 35 und 84 stellt den Mizzonit, »bis eine nähere Kenntnifs seiner chemischen Zusammensetzung über seine Stellung im System entscheidet,« einstweilen zum Mejonit als vierte Species der Gattung Wernerit.

Die Fig. 7 stellt einen Mizzonit-Krystall mit den von mir in der Krantz'schen Sammlung beobachteten Flächen in ihrer gegenseitigen Ausbildung dar:

Hauptoktaeder	$o = (a : a : c)$, P
Erstes Prisma	$M = (a : a : \infty\, c)$, $\infty\, P$
Achtseitiges Prisma	$f = (a : \frac{1}{2} a : \infty\, c)$, $\infty\, P2$
Zweites Prisma	$a = (a : \infty\, a : \infty\, c)$, $\infty\, P\infty$
Endfläche	$c = (c : \infty\, a : \infty\, a)$, $0P$

Die Mizzonit-Krystalle sind stärker verlängert in der Richtung der Verticalaxe, als diefs bei dem Mizzonit der Fall ist. Stets herrscht das erste Prisma, das zweite ist äufserst schmal, oder fehlend, die Endfläche ist häufig vorhanden, oft indefs fehlt sie. Die verticalen Flächen sind stark längsgestreift. V. Kokscharow theilt in seinem Werke »Materialien zur Mineralogie Rufslands«, B. II, S. 208, Messungen eines Mizzonit-Krystalls mit, welche die früheren Bestimmungen Scacchi's fast vollkommen bestätigen. Es beträgt der Endkantenwinkel der Mizzonit-Grundform nach

Scacchi	v. Kokscharow
135° 56′	135° 58′ 55″

Legt man für die Endkante den Werth 135° 56′ zu Grunde, so berechnet sich das Axenverhältnifs

$$a : c = 1 : 0{,}442095 = 2{,}261855 : 1.$$

Ferner ergiebt sich die Neigung:

		Gemessen
$o : M$	$= 122° \frac{5'}{6}$	—
$o : c$	$= 147°59\frac{1'}{6}$	147°57′ (Scacchi)
$o : o''$ über c	$= 115°58'\frac{1}{3}$	115°52′ (Scacchi).

Bei der nahen Uebereinstimmung der Messungen Scacchi's und v. Kokscharow's schien eine Wiederholung derselben nicht geboten. Wohl aber versprach die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung [1]) von Interesse zu seyn. Die den folgenden Analysen zu Grunde liegenden Krystalle rühren von einem Stücke der Sammlung des Hrn. Dr. Krantz her, welches derselbe mit dankenswerther Güte der Analyse opferte. Das Stück war von Scacchi selbst als Mizzonit bezeichnet worden. Meine Untersuchung dieser Krystalle ergab Folgendes:

Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel dem zweiten quadratischen Prisma; der Bruch muschlig, Glasglanz, farblos, durchsichtig; zuweilen die Oberfläche durch Eisenoxyd braun gefärbt. Härte 5,5 bis 6, d. h. näher der Quarz- als der Feldspath-Härte. Spec. Gewicht = 2,623. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral nicht schwierig zu einem blasigen Glase. Auch das feinste Pulver wird nur zum geringen Theile durch kochende Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

Schon aus dem im Vergleiche mit dem Mejonit (spec. Gew. 2,735) geringeren Gewichte konnte, da es sich hier um isomorphe Mineralien handelt, der Schlufs gezogen werden, dafs der Mizzonit mehr Kieselsäure enthält als der Mejonit, was durch die Analyse vollkommen bestätigt wurde.

1) Der Mizzonit ist bisher noch nicht analysirt worden. Zwar führt Dufrénoy (*Minéralogie* III, 659) unter der Ueberschrift Mizzonit eine Analyse an; doch hat sich hier ein Versehen eingeschlichen, indem sich jene von mir ausgeführte Analyse auf den Mejonit bezieht.

	I	II	Mittel	Sauerstoff	
Angewandte Menge	1,168	0,337 [1])			
Kieselsäure	54,70	nicht best.	54,70	—	29,17
Thonerde	23,80	nicht best.	23,80	—	11,11
Kalkerde	8,65	8,90	8,77	2,50	5,46
Magnesia	0,22	nicht best.	0,22	0,09	
Kali	nicht best.	2,14	2,14	0,36	
Natron	nicht best.	9,83	9,83	2,51	
Glühverlust	0,13	—	0,13	—	—
			99,59		

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen der

Kieselsäure 5 = 5,251
Thonerde 1,904 = 2
Basen R 0,936 = 0,983

Die vorstehenden Analysen lehren, dafs der Mischung des Mizzonits die Zahlen 1 : 2 : 5 zu Grunde liegen, oder mit anderen Worten, dafs derselbe eine Verbindung ist von 6 Atomen einatomiger Basen (und zwar ungefähr 3 At. Kalkerde und 3 At. Natron) + 4 At. Thonerde + 15 At. Kieselsäure (Si).

Diefs Ergebnifs gewinnt an Interesse, wenn wir nun dem Mizzonit seine Stelle unter den Species der Gattung Wernerit anweisen, und zu dem Zwecke einen Rückblick auf die Mischung der verschiedenen unter jener grofsen Gattung begriffenen Mineralien werfen.

In dem »Mineralsystem« (1852) unterschied G. Rose in der genannten Gattung (abgesehen vom Mizzonit, für welchen keine Analyse vorlag) drei Species: den Mejonit, den Skapolith und den Nuttalith, deren Mischung der hochverehrte Forscher durch dasselbe Zahlengesetz 1 : 2 : 3 beherrscht glaubte, und deren Verschiedenheit ihm damals nur in der Vertretung der Basen Ṙ zu beruhen schien. Beim Mejonit wäre

1) Aus Mangel an dem seltenen Material konnte nur eine so geringe Menge zur Bestimmung der Alkalien verwendet werden; doch wurde hier mit ganz besonderer Sorgfalt verfahren.

$\dot{R}$ = Kalkerde, beim Skapolith = Kalkerde und Natron, beim Nuttalith = Kalkerde, Eisenoxydul und Kali.

Wie die verschiedenen Species des Granats, der Hornblende, des Augits etc. stellten sich den damaligen Untersuchungen zu Folge die Species des Wernerits dar als bedingt durch das Eintreten verschiedener vicariirender, isomorpher Basen.

Im Gegensatz zu dieser Ansicht folgerte ich (1853) aus meinen Untersuchungen über die Wernerite (s. Diese Ann. Bd. XC. S. 313), dafs diese Gattung in mehrere heteromere Species zerfalle, von denen ich drei mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben glaubte:

Mejonit, mit dem Sauerstoff-Verhältnifs	1 : 2 : 3
Skapolith » » » »	1 : 2 : 4
Wernerit v. Gouverneur (N.-York) »	1 : 2 : 5

Die Verschiedenheit der Wernerite wurde demnach nicht in eine Vertretung isomorpher Basen gesetzt, sondern in ein verschiedenes Sauerstoffverhältnifs, und die Species des Wernerits stellen sich dar nicht wie diejenigen des Granats usw., sondern vielmehr wie diejenigen des Feldspaths (Orthoklas, Oligoklas, Andesin, Labrador, Anorthit) oder Turmalins.

Doch wurde die Ansicht verschiedener Sauerstoff-Proportionen in den Werneriten keineswegs allgemein angenommen. Rammelsberg in der »Mineralchemie« (1860) sagt bei der Discussion der bis dahin bekannten vierzig Skapolith-Analysen: »Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der *ursprüngliche Skapolith mit dem Mejonit* [in Bezug auf das Sauerstoff-Verhältnifs 1 : 2 : 3] *identisch sey.*« Gleichwohl konnte es Rammelsberg nicht entgehen, dafs eine grofse Zahl von Skapolithen ungefähr der Proportion 1 : 2 : 4 gehorchen. Statt aber dasselbe als ursprünglich anzuerkennen, wie es im 3. Suppl. seines Handwörterbuchs des chemischen Theils der Mineralogie S. 141 geschah, stellt er die eigenthümliche Hypothese auf, es sey durch die Verwitterung die ursprüngliche Mischung (1 : 2 : 3) zerstört, und jene neue erzeugt worden. Die chemische Veränderung des Skapoliths

bestehe offenbar theils in einer Aufnahme von Alkali, Magnesia, Wasser, selbst Kieselsäure. »Das Resultat ist in jedem Falle eine *neue bestimmte Verbindung*, deren Erkennung nur darum oft schwer fällt, weil dieselbe noch mit Resten der ursprünglichen Substanz gemengt ist. Die grofse Anzahl der vorhandenen Analysen gestattet nichtsdestoweniger, einige dieser Verbindungen anzugeben, z. B. $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S}i = 1 : 2 : 4$ etc.« Doch wirft Rammelsberg weiterhin selbst die Frage auf: »Ist es denkbar, dafs der Skapolith von Gouverneur ursprünglich die Zusammensetzung des Mejonits gehabt habe? Es müfste die Hälfte des Kalks durch das Aequivalent an Natron ersetzt, und was doch unwahrscheinlich ist, die Kieselsäure sich um zwei Drittel ihrer Menge vermehrt haben.«

Während die Proportion 1 : 2 : 4 aus den Analysen vieler Kapolithe sich zwanglos ableitet, und die jenen Zahlen entsprechende ursprüngliche Mischung bei wiederholter, vorurtheilsfreier Prüfung der zahlreichen Analysen nicht zweifelhaft bleiben wird, so stützte sich die Proportion 1 : 2 : 5 allein auf die Analyse des Wernerits von Gouverneur. Nur das frische Ansehen dieses in körnigem Kalkstein eingewachsenen Minerals, die genaue Uebereinstimmung der beiden mit demselben angestellten Analysen unter einander und mit der durch die Sauerstoff-Proportion 1 : 2 : 5 erheischten Mischung konnten mich veranlassen, diesen Wernerit als eine neue Species, »der auch ein neuer Name gegeben werden müfste«, aufzustellen. — Zu nicht geringer Freude mufste es mir also gereichen, für den gleich dem Mejonit auf Somma-Auswürflingen vorkommenden Mizzonit (dessen Verschiedenheit von jenem nach den Mittheilungen Scacchi's wenig gewichtig erscheinen mochte), dieselbe Mischung nachzuweisen, wie vor einem Jahrzehend für den Wernerit von Gouverneur; welch letzterer (specif. Gew. 2,633) besteht aus:

Kieselsäure	52,25
Thonerde	23,97
Kalkerde	9,86
Magnesia	0,78
Kali	1,73
Natron	8,70
Wasser	1,20
	98,49

$$\text{Ox.}\,\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si} = 5{,}62 : 11{,}20 : 27{,}86$$
$$= 1{,}009 : 2{,}010 : 5$$

Es sey nun der Vorschlag gestattet, den Namen Mizzonit auszudehnen auf den Wernerit von Gouverneur und überhaupt auf alle diejenigen, für welche die Analyse eine der Proportion 1 : 2 : 5 entsprechende Mischung nachweist. Bezeichnen wir nun, indem wir von anderen, theils noch nicht sicher erwiesenen, theils weniger wahrscheinlichen Wernerit-Mischungen absehen, unsere drei Species (nächst den Feldspathen gewifs die schönsten unzweifelhaftesten Beispiele der Heteromerie unter den Silikaten) mit den ihnen entsprechenden Formeln:

I Mejonit	1 : 2 : 3	$2\dot{R}^3\ddot{Al}^2 + 9\ddot{Si}$	$3\dot{R}^2\ddot{Si} + 2\ddot{Al}^2\ddot{Si}^3$
II Skapolith	1 : 2 : 4	$2\dot{R}^3\ddot{Al}^2 + 12\ddot{Si}$	$\dot{R}^3\ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al}\ddot{Si}^2$
III Mizzonit	1 : 2 : 5	$2\dot{R}^3\ddot{Al}^2 + 15\ddot{Si}$	$\dot{R}^6\ddot{Si}^5 + 2\ddot{Al}^2\ddot{Si}^5$

$\dot{R}$ ist beim Mejonit Kalk, beim Skapolith Kalk nebst etwas Natron, beim Mizzonit $\frac{1}{2}$ At. Kalk + $\frac{1}{2}$ At. Natron.

Aus der ersten Reihe der Formeln erhellt die Analogie der Mischungen; die zweite ist nach dem Grundsatze gebildet, in den beiden Gliedern des Doppelsilikats stets gleiche Sättigungsstufen anzunehmen. Diese Annahme ist für die beiden Verbindungen I und II die einzig mögliche, und auch für III die wahrscheinlichste. Späteren Untersuchungen bleibt zu entscheiden vorbehalten, zunächst, ob aus jener Reihe Wernerite mit gröfserem Kieselsäure-Gehalte (z. B. entsprechend der Proportion 1 : 2 : 6) existiren, dann ob bei allen dieser Gattung angehörigen, durch eine gleiche Krystallform vereinigten Mineralien das Sauerstoff-Verhältnifs der einatomigen Basen zur Thonerde stets dasselbe bleibt,

der ob vielmehr die Heteromerie sich auch auf diesen Theil der Mischung erstrecke. — Die Proportion 1 : 2 : 5 kommt aufser dem Mizzonit keinem bisher bekannten Mineral zu, das Gleiche gilt für die Skapolith-Mischung; während die Proportion des Mejonit sich wiederfindet bei der Gattung Epidot.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient, dafs in dem Mizzonit (sowohl in demjenigen vom Vesuv als in demjenigen von Gouverneur) die Kalkerde und das Natron als vicariirende Basen erscheinen. Dasselbe findet nur noch statt bei der Gattung Feldspath und bei einigen Zeolithen, während kein einziges künstliches Natronsalz mit einem Kalksalze isomorph ist. Diese letztere Thatsache spricht in besonderem Grade zu Gunsten der von H. Rose wahrscheinlich gemachten Ansicht, dafs in dem Natron (Na) zwei Atome Sauerstoff vorhanden seyen, im Kalk dagegen nur eines. Diejenigen Fälle, in denen die Kalkerde und das Natron als stellvertretende Basen auftreten, sind demnach als Ausnahmen anzusehen, und bedürfen einer besonderen Beachtung und Erklärung [1]).

Der Mizzonit findet sich in gewissen Trachyt-Auswürflingen der Somma. Das Gestein ist grau und besteht aus einem kleinkörnigen Gemenge von Sanidin und schwärzlich grünem Augit. Diese beiden Mineralien sind auch in gröfseren, deutlich erkennbaren Krystallen ausgeschieden, nebst schwarzem Glimmer und wenig Magneteisen. In den Drusen dieses Gesteins, in denen sich zuweilen auch Kalkspath gebildet hat, sitzen die Krystalle des Mizzonits.

Auf ein zweites Vorkommen des Mizzonits machte mich Prof. G. Rose aufmerksam. In dem Piperno von Camaldoli, welcher in ausgedehnten Steinbrüchen bei Pianura, am westlichen Fufse jener Höhe, gebrochen wird, finden sich bis eine Linie grofse quadratische Krystalle eingewachsen. Das weifse trachytische Gestein mit ausgeschiedenen Sanidin-Krystallen ist zuweilen von den kleinen prismatischen Krystallen gleichsam erfüllt, so dafs Tausende in einem Hand-

1) Anmerk. (während der Correctur): Wie ich in einer späteren Fortsetzung dieser »Mittheilungen« darlegen werde, scheint ein Kryolith zu existiren, in welchem zwei Drittel des Natriums durch Calcium vertreten werden.

stücke liegen. Die Endigung der Krystalle wird durch ein Oktaëder (dessen Kantenwinkel, wie eine ungefähre Messung mir zu bestimmen erlaubte, mit denjenigen des Mizzonits übereinstimmen) und die Endfläche gebildet. Es herrscht das zweite quadratische Prisma mit vertical gestreiften Flächen, auf dessen Kanten die Oktaëderflächen aufgesetzt sind. Das erste Prisma nur untergeordnet.

9. Mejonit vom Laacher See.

Unter denjenigen Mineralien, welche sich in den sogenannten Auswürflingen des Laacher Sees finden, gehört der Mejonit zu den seltensten [1]). Neben dem Vesuv bilden die Ufer des Laacher Sees das einzige bisher bekannte Vorkommen des Mejonits im engeren Sinne. Eine Vergleichung der Krystalle beider Fundstätten ist deshalb von besonderem Interesse.

Unter Zugrundelegung der allgemein angenommenen Grundform erhalten die von mir am Laacher Mejonit aufgefundenen Flächen folgende Bezeichnungen:

Hauptoktaëder	$o = (a : a : c)$, P
Erstes stumpfes Oktaëder	$t = (a : \infty a : c)$, $P\infty$
Dioktaëder	$s = (a : \frac{1}{3}a : c)$, $3P3$
Erstes Prisma	$M = (a : a : \infty c)$, ∞P
Zweites Prisma	$a = (a : \infty a : \infty c)$, $\infty P\infty$
Achtseitiges Prisma	$f = (a : \frac{1}{2}a : \infty c)$, $\infty P2$
Endfläche	$c = (c : \infty a : \infty a)$, $0P$.

Ueber die Ausbildung dieser Flächen lehren die vergleichsweise wenig zahlreichen Krystalle Folgendes: In der Endigung herrscht o, die Flächen t sind nicht immer vorhanden, häufig nur sehr schmal. Die Flächen des Dioktaëders treten mit eigenthümlicher Unregelmäfsigkeit auf, indem

1) Schon G. Sandberger erwähnt (N. Jahrb. v. Leonhard u. Bronn, 1845, S. 144) des Mejonit's von Laach mit den Worten: »Mejonit, in entseiteten und entrandeten quadratischen Säulen vorkommend, selten. Eine ausgezeichnete Krystallgruppe fand sich beim Aufschlagen in der Höhlung eines feinkörnigen Rhyakolith-Gesteins.«

sie unvollzählig, doch in gesetzloser Weise erscheinen. Die Flächen des ersten quadratischen Prismas bilden meist nur mehr oder minder schmale Kantenabstumpfungen des zweiten, welches in der horizontalen Zone herrscht.

So sind die Laacher Krystalle vollkommen gleich den vesuvischen, und in der That kaum von ihnen zu unterscheiden. Das achtseitige Prisma $f = (a : \frac{1}{2}a : \infty c)$ scheint eine Verschiedenheit zwischen den Mejoniten beider Fundorte zu bedingen. Jenes Prisma wird nämlich an den Krystallen vom Vesuv nicht angegeben, sondern statt desselben $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$. Doch beruht diese Angabe nach Prof. G. Rose's gütiger brieflicher Mittheilung auf einem Irrthum, da derselbe am Mejonit niemals ein anderes achtseitiges Prisma beobachtete, als $(a : \frac{1}{2}a : \infty a)$. Dasselbe Prisma und nur dieses wurde von v. Kokscharow an russischen Skapolithen beobachtet. Es ist unschwer einzusehen, dafs die Kante zwischen dem achtseitigen Prisma $(a : \frac{1}{2}a : \infty c)$ und dem zweiten quadratischen Prisma (a) gleich ist der Kante zwischen dem achtseitigen Prisma $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$ und dem ersten quadratischen Prisma $(M) = 153^\circ\ 26'$; und umgekehrt die Kante zwischen dem Prisma $(a : \frac{1}{2}a : \infty c)$ und M gleich der Kante zwischen dem Prisma $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$ und $a = 161^\circ\ 34'$. Daraus ist wohl der Irrthum der bisherigen Angabe zu erklären. Das Dioktaëder s bildet mit dem Prisma $(a : \frac{1}{3}a : \infty c)$ horizontale Combinationskanten; das Prisma (f) $(a : \frac{1}{2}a : \infty c)$ fällt in die Zone $s : t$.

Alle Flächen des Laacher Mejonits sind glatt und glänzend, die Prismenflächen nicht gestreift.

Die Grundform (o) des Mejonits von Laach mifst in den Endkanten $135^\circ\ 58\frac{1}{3}'$, in den Seitenkanten $64^\circ\ 1\frac{1}{3}'$, daraus das Axenverhältnifs:

$$a : c = 1 : 0{,}442038 = 2{,}262249 : 1.$$

Dieſs Axenverhältnifs wurde hergeleitet aus dem Endkantenwinkel der Grundform, welcher zu dem Zwecke mit möglichster Genauigkeit ermittelt wurde. An dem bestausgebildeten der mir zur Verfügung stehenden Krystalle (s. Fig. 8), Eine Linie grofs, vollkommen spiegelnd, in einer Druse aufgewachsen, mafs ich drei Kantenwinkel:

$o : o' = \begin{matrix} 136^\circ\ 0' \\ 135^\circ\ 58 \end{matrix}\Big\} 135^\circ\ 59'$

$o' : o'' = \begin{matrix} 135^\circ\ 59' \\ 57 \end{matrix}\Big\} 135^\circ\ 58\frac{1}{2}'$

$o'' : o''' = \begin{matrix} 135^\circ\ 58' \\ 57' \end{matrix}\Big\} 135^\circ\ 57\frac{1}{2}'$

Das Mittel $= 135^\circ\ 58\frac{1}{3}'$.

Zur Controle dieser Messungen bestimmte ich vier Kanten zwischen den Flächen der Grundform und den anliegenden Flächen des zweiten quadratischen Prisma's:

$o' : a' = \begin{matrix} 112^\circ\ 2' \\ 111^\circ\ 56' \end{matrix}$ $\qquad$ $o'' : a'' = \begin{matrix} 112^\circ\ 4' \\ 0' \end{matrix}$

$o'' : a' = 111^\circ\ 57'$ $\qquad$ $o''' : a''' = \begin{matrix} 111^\circ\ 59' \\ 58' \end{matrix}$

Das Mittel $= 111^\circ\ 59\frac{1}{2}'$, fast übereinstimmend mit dem berechneten Werthe $= 112^\circ\ \frac{5}{6}'$.

Für die übrigen Kantenwinkel des Laacher Mejonits berechnen sich folgende Werthe:

$o : o''$	$= 115^\circ\ 58\frac{2}{3}'$	$f : M$	$= 161^\circ\ 34'$
gemessen	$= 116\ \ 0$	$s : s$ (Seitenkante)	$= 108\ \ 50\frac{1}{2}$
$o : M$	$= 122\ \ \frac{2}{3}'$	$s : s'$ über a	$= 150\ \ 12$
gemessen	$= 122\ \ \frac{1}{2}$	$s : s''$ über M	$= 137\ \ 20\frac{1}{2}$
$t : o$	$= 157\ \ 59\frac{1}{6}$	$s : a$	$= 140\ \ 30$
$t : a$	$= 113\ \ 50\frac{5}{6}$	$s : o$	$= 151\ \ 30\frac{5}{6}$
$t : t'$	$= 146\ \ 46\frac{2}{3}$	$s : t$	$= 147\ \ 34\frac{2}{3}$
$t : t''$	$= 132\ \ 18\frac{1}{3}$	$f : s$	$= 143\ \ 37\frac{1}{3}$
$f : a$	$= 153\ \ 26$	$t : f$	$= 111\ \ 12$
$f : f'$ über a	$= 126\ \ 52\frac{1}{6}$	$t : t$ (Seitenkante)	$=\ 47\ \ 41\frac{2}{3}$
$f : f''$ über M	$= 143\ \ 7\frac{5}{6}$		

Eine Vergleichung der Messungen des Mejonits vom Vesuv mit den obigen lehrt, dafs die Grundform des Laacher Mejonits etwas weniger stumpf ist, als diejenige des vesuvischen. Die Winkel des letzteren kennt man genau, es beträgt der Endkantenwinkel der vesuvischen Grundform nach

Mohs	Scacchi [1])	Rammelsberg [2])	Kokscharow [3])
136° 7′	136° 11′	136° 12′	136° 11′

Kokscharow mafs den Winkel wiederholt an sechs Krystallen; die Resultate schwanken in den engen Grenzen zwischen 136° 10′ und 136° 12′. Betrachten wir die übereinstimmenden Messungen Scacchi's und Kokscharow's als der Natur entsprechend, so ergiebt sich, dafs die Grundform des von mir gemessenen Laacher Mejonit-Krystalls eine um $0° 12\frac{2}{3}'$ weniger stumpfe Endkante besitzt. Diese Differenz könnte unwichtig erscheinen, wenn nicht die Vergleichung des Mizzonits derselben ein erhöhtes Interesse gewährte. Wie nämlich aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich, stimmen meine Messungen des Laacher Mejonits genau überein mit denjenigen, welche Kokscharow für den Mizzonit angiebt. Diese Uebereinstimmung wird nun noch vermehrt durch die Beschaffenheit der Gesteinsblöcke, in denen der Mizzonit am Vesuv, der Mejonit am Laacher See sich findet.

Während der vesuvische Mejonit von (mit grünem Glimmer ausgekleideten) Drusen der Kalkstein-Auswürflinge der Somma umschlossen wird, finden sich die Krystalle des Mizzonits in Drusen eines feinkörnigen grauen, wesentlich Sanidin bestehenden Trachyts — darin ausgeschieden Krystalle von Augit und schwarzem Glimmer —, welcher gleichfalls Somma-Auswürflinge bildet. Von dem hier in Rede stehenden Laacher Mejonit besitzt unsere Sammlung nur zwei Stücke, welche, wenngleich sie beide wesentlich aus Sanidin bestehen, dennoch ein zweifaches Vorkommen dieses Mejonits beweisen.

Das eine jener Stücke ist ein körniges Gemenge von vorherrschendem Sanidin, Hornblende, Magneteisen, Titanit, welche Mineralien in zahlreichen kleinen Drusen zum Theil zierlich auskrystallisirt sind. Eine Druse enthält zwei in paralleler Stellung aufgewachsene Mejonite, deren Länge

1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, S. 478.
2) Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 434.
3) Materialien z. Min. Rufslands Bd. II, S. 105.

kaum 1, die Breite $\frac{1}{2}$ Linie beträgt. Die Krystalle, welche die Form der Fig. 8 haben, sind farblos, durchsichtig, mit ebenen, vollkommen spiegelnden Flächen. An einem dieser beiden Krystalle wurden die obigen Messungen ausgeführt.

Das andere Mejonit-Stück besteht gleichfalls hauptsächlich aus Sanidin, wozu brauner Granat in dodekaëdrischen Krystallen (ein in den Laacher Auswürflingen seltenes Mineral) und kleine Augitkörner sich gesellen. In dieser körnigen Masse liegen eingewachsen zahlreiche gröfsere und kleinere (zwischen $\frac{1}{4}$ und 4 Linien) Mejonit-Krystalle, meist in nahe paralleler Stellung, so dafs ihre Flächen bei gleicher Lage einspiegeln. Diese Krystalle sind in hohem Grade unsymmetrisch ausgebildet; es dehnen sich zuweilen von den Flächen des zweiten quadratischen Prisma's zwei in der Weise aus, dafs man das Prisma für ein rektanguläres halten könnte. Auch die Zuspitzungsflächen sind sehr unsymmetrisch, indem von den Flächen der Grundform bald zwei in der Endecke gegenüberliegende, bald zwei anliegende vor den anderen das Uebergewicht besitzen. Auch die Dioktaëderflächen treten unregelmäfsig auf, doch konnte ich eine wirkliche Hemiëdrie, wie sie Kokscharow an russischen Skapolithen sowohl in Bezug auf das Dioktaëder als auch auf das achtseitige Prisma beobachtet zu haben glaubt, für die mir zur Beobachtung vorliegenden Krystalle nicht bestätigen. Fig. 9 stellt einen dieser flächenreichen eingewachsenen Krystalle dar. Nur an diesen, nicht an jenen aufgewachsenen Krystallen sah ich die Endfläche *c*.

Sie sind zuweilen an beiden Enden auskrystallisirt und zwar gleichmäfsig. Erwähnenswerth ist, dafs die eingewachsenen Krystalle meist in hohem Grade durch eingemengte Augitkörnchen verunreinigt sind; auch Granat-Krystalle sind zuweilen im Mejonit eingewachsen.

Der krystallisirte Mejonit vom Laacher See schmilzt unter heftigem Aufschäumen zu einem blasigen Glase. Von Chlorwasserstoffsäure scheint derselbe vollkommen zersetzt zu werden. In diesem Verhalten nähert sich unser Laacher Mineral dem vesuvischen Mejonit und entfernt sich vom

Mizzonit, welcher nur wenig schäumt beim Schmelzen, und von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt wird.

Aus diesen Gründen habe ich auch vorgezogen, den Krystallen von Laach den bisherigen Namen Mejonit zu lassen, wenngleich dieselben in ihren Winkeln und in der Weise ihres Vorkommens sich dem Mizzonit anreihen. Sollte sich das Mineral etwas häufiger finden, so werde ich die Frage, ob unsere Krystalle zum Mejonit oder zum Mizzonit gehören, zur Entscheidung zu bringen suchen.

Nicht ganz so selten, wie die beschriebenen frischen Mejonit-Krystalle finden sich in Drusen der Laacher Auswürflinge dem quadratischen Systeme angehörige prismatische Krystalle mit sehr stumpfer, vierflächiger Endigung, matten Flächen und verwittertem Ansehen. Die Stücke, welche diese prismatischen Krystalle enthalten, gleichen einander sehr, und bestehen wesentlich aus Sanidin, wozu weifser Sodalith tritt. In den Drusen finden sich mit jenen Prismen Sodalith und grauer Nosean, Magneteisen, schwarzer Glimmer. Bei dem mangelnden Glanz der Flächen können diese Prismen nur annähernd durch aufgelegte Gypsblättchen gemessen werden. Auf diese Weise wurde indefs die Uebereinstimmung der Form mit derjenigen des Mejonits erkannt. Jene Krystalle zeigen aufser dem ersten und dem zweiten quadratischen Prisma, auch das achtseitige Prisma ($a : \frac{1}{2}a : \infty c$); in der Endigung herrscht meist das erste stumpfe Oktaëder mit unregelmäfsiger Ausbildung seiner Flächen; hinzutritt das Hauptoktaëder. Vor dem Löthrohr verhalten sich diese zersetzten Krystalle, wie die frischen und wie der vesuvische Mejonit; sie schmelzen ziemlich leicht und unter heftigem Aufschäumen. Diese Mejonite besitzen zwar noch (wie die frischen) die zweifache Spaltbarkeit parallel den Flächen des zweiten quadratischen Prismas, scheinen indefs sehr verändert zu seyn; da ihr spec. Gew. nur = 2,447 (bei einer angewandten Menge von nur 0,394 Grs.) bestimmt wurde. Der Glühverlust ergab sich zu 2,03. Die Krystalle sind undurchsichtig, weifs, an der Oberfläche zuweilen bräunlich; sie brausen nicht mit Säure.

In einigen Auswürflingen des Laacher Sees findet sich als wesentlicher Gemengtheil ein Mineral in derben krystallinischen Körnern, welches ich gemäfs der nachfolgenden Untersuchung, wenngleich ohne eine äufsere Krystallform beobachtet zu haben, für eine Varietät des Mejonits halten mufs. Auf diefs eigenthümliche Vorkommen wurde meine Aufmerksamkeit gelenkt durch ein von Hrn. Oberbergrath Websky etiquettirtes Stück unserer Laacher Sammlung, welches wesentlich besteht aus Körnern eines fast wasserhellen Minerals im Gemenge mit Magneteisen, Titanit, Augit, Apatit. Die Etiquette des Hrn. Websky bestimmte das erstere Mineral vermuthungsweise als Nephelin, was allerdings durch den muschligen Bruch und durch den starken Fettglanz gerechtfertigt zu werden schien.

Kleinere Stücke sind wasserhell, gröfsere besitzen einen schwachen milchigen Schimmer. Die Härte fast gleich Quarz. Eine zweifache Spaltbarkeit scheint parallel den Flächen eines quadratischen Prismas zu gehen, doch sehr versteckt. Spec. Gew. 2,769; nach heftigem Glühen = 2,761, also erheblich höher als dasjenige des Nephelins. Das feine Pulver wird von Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, indem sich die Kieselsäure pulverförmig abscheidet. Die qualitative Analyse ergab Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Alkalien, Spuren von Eisenoxyd und Magnesia.

Folgende zwei Analysen lehren die Zusammensetzung:

Angewandte Menge	1,556 Gr.	1,130 Gr.	Mittel	Oxyg.	
Kieselsäure	(44,48)	45,13	45,13		24,06
Thonerde	29,97	29,70	29,83		13,93
Kalkerde	18,83	19,12	18,98	5,42	
Magnesia	0,13	nicht best.	0,13	0,05	6,40
Kali	1,34	1,45	1,40	0,23	
Natron	2,84	2,62	2,73	0,70	
Glühverlust	0,41	nicht best.	0,41		
		98,56	98,61.		

Das Verhältnifs der Sauerstoffmengen von

$$\dot{R} : \ddot{A}l : \ddot{S}i = 1{,}064 : 2{,}316 : 4$$
$$= 0{,}92 : 2 : 3{,}45.$$

Die durch vorstehende Analysen ermittelte Mischung weicht allerdings nicht ganz unbedeutend von derjenigen des vesuvischen Mejonits ab, dessen spec. Gew. 2,735 und dessen wesentlich aus Kalkerde, Thonerde, Kieselsäure gebildete Mischung durch die Zahlen 1 : 2 : 3 beherrscht wird. — Eine fast vollkommene Uebereinstimmung findet indefs statt zwischen unserem derben Laacher Mejonit und dem »Wernerit von Pargas« in Finnland (s. Diese Ann. Bd. XC, S. 101), dessen spec. Gew. 2,654 und dessen Zusammensetzung folgende ist:

Kieselsäure	45,46
Thonerde	30,96
Eisenoxyd	Spur
Kalkerde	17,22
Magnesia	0,00
Kali	1,31
Natron	2,29
Wasser	1,29
	98,53

$$\ddot{O}x : \dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si} = 5{,}73 : 14{,}46 : 24{,}24$$
$$0{,}95 : 2{,}38 : 4$$
$$0{,}80 : 2 : 3{,}36$$

10. Chemische Zusammensetzung des Orthits (Bucklandits) vom Laacher See.

Im 113. Bande der Ann. S. 281 gab ich die Bestimmung der Krystallform des sogen. Bucklandits von Laach, und sprach die Hoffnung aus, dafs es mir gelingen werde, das für eine chemische Analyse nöthige Material zu sammeln. In jenem Aufsatze deutete ich an, dafs der Name Bucklandit für das in Rede stehende Laacher Mineral müfste aufgegeben werden, wenn die Analyse eine Orthit-Mischung und namentlich einen Gehalt an Ceroxydul ergeben würde.

Ein neuer Fund eines schönen Orthitstücks an den Ufern des Laacher Sees vermehrte das mühevoll gesammelte Material endlich in dem Maafse, dafs die bisher fehlende chemische Kenntnifs des Minerals erlangt werden konnte.

Der in meinem ersten Aufsatze gegebenen Beschreibung zweier Orthitstücke füge ich zunächst diejenige des neu gefundenen hinzu. Es ist ein Sanidin-Gestein; die Orthit-Krystalle sitzen theils in Drusen, theils eingewachsen in der körnigen Grundmasse. Die Drusen haben eine eigenthümliche Gestalt, welche sich nicht selten auch in anderen Laacher Auswürflingen wiederfindet. Gleich cylindrischen Röhren von etwas gewundenem Laufe, zwei bis drei Linien im Durchmesser, durchziehen sie das Gestein. Diese Röhren machen ganz den Eindruck als rührten sie von Gasen (z. B. schwefliger Säure oder Wasserdampf) her, welche sich durch die noch zähe Gesteinsmasse hindurcharbeiteten. Die röhrenförmigen Drusen sind bekleidet mit Sanidin, schwarzem Glimmer, Magneteisen, Sodalith (zum Theil in prismatischen Zwillingen) rosen- bis fleischrothem Zirkon, bläulichgrünem Haüyn, endlich Orthit. Der Orthit ist theils unmittelbar auf der aus Sanidin bestehenden Druse aufgewachsen, theils ist er mit Glimmer verwachsen, theils sitzt er auf Sodalith und Haüyn. Häufig sitzen kleine Zirkone auf den Orthittafeln. Auch in der Grundmasse des Gesteins sind kleine Orthite eingewachsen, in diesem Falle durch feine Sanidinkörnchen verunreinigt. Im frischen Gesteinsbruche erkennt man, dafs sehr kleine Zirkone in grofser Zahl das Gestein durchschwärmen. Hat dasselbe indefs nur wenige Stunden am Lichte gelegen, so bemerkt man die Zirkone nicht mehr, da sie nun ihre schön rothe, vielleicht von Eisensäure herrührende, Farbe eingebüfst haben. Es ist kein zweites Beispiel einer so grofsen Empfindlichkeit für das Licht unter den Mineralien bekannt, wie es diese Laacher Zirkone zeigen.

Die kleinen, sorgsam ausgesuchten Orthit-Krystalle enthalten zuweilen fein eingemengtes Magneteisen. Dasselbe konnte, nachdem die Krystalle fein gepulvert waren, mit dem Magnetstabe ausgezogen und zu 0,15 Proc. des Orthits bestimmt werden. Doch bildet das Magneteisen keine constante Einmengung, da in den Krystallen anderer Handstücke keines gefunden werden konnte. Das spec. Gew. wurde

drei Mal und mit Krystallen verschiedener Handstücke ermittelt:

3,980, 3,982, 3,986,

im Mittel 3,983 (bei 15° C.)

Der Laacher Orthit ist demnach schwerer, als alle anderen bisher untersuchten Orthite, doch leichter als der Gadolinit von Hitteroen (spec. Gew. 4,35 nach Scheerer). Chlorwasserstoffsäure greift weder kalt noch kochend das Pulver merkbar an, auch concentrirte heifse Schwefelsäure zersetzt es nur unvollständig. In dieser Hinsicht verhält sich also unser Orthit wie der Cerin von der Bastnäsgrube bei Ryddarshyttan in Schweden (spec. Gew. 3,77—3,80), wie der Allanit von Snarum (3,79), die Orthite vom schwarzen Krux bei Schmiedefeld und vom Eriksberg bei Stockholm.

Vor dem Löthrohr leicht und unter heftigem Aufschäumen zu einem schwarzen glänzenden Glase schmelzbar. Kleine Stückchen des Minerals werden von Phosphorsalz äufserst schwer gelöst; auch das feine Pulver löst sich nur schwer unter Ausscheidung von Kieselsäure: in der inneren Flamme zu einem in der Hitze schwach eisengrünen, beim Erkalten ausblassenden, farblosen Glase; in der äufseren Flamme zu einem schnell vorübergehend rothen, beim Erkalten farblosen Glase schmelzbar. In Borax leichter, zu gleich gefärbten Gläsern löslich wie mit Phosphorsalz. Mit Soda zu einer von Mangan grünen Schlacke schmelzbar.

Die Analyse wurde nach Prof. H. Rose's gütigem Rathe in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem das Mineralpulver mit der $4\frac{1}{2}$fachen Menge kohlensauren Kali's geschmolzen, die Kieselsäure abgeschieden, wurde im Filtrat nach Hinzufügung von Schwefelsäure, Abdampfen, Verdünnen durch Wasser auf Zirkonerde geprüft. Doch wurde dieselbe nicht gefunden. Die Lösung gefällt mit Ammoniak, der Niederschlag (I) aus Thonerde, Eisenoxyd, Ceroxydul bestehend, vom Filtrat (II) Manganoxydul, Kalkerde, Magnesia enthaltend, getrennt. Der Niederschlag I wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lö-

sung durch Ammoniak neutralisirt, durch Oxalsäure gefällt. Die Fällung von oxalsaurem Ceroxydul in Schwefelsäure gelöst, durch einen Ueberschufs von saurem schwefelsaurem Kali gefällt; der Niederschlag wieder gelöst in heifsem Wasser, und durch Ammoniak das Ceroxydul niedergeschlagen und nach dem Glühen als Ceroxydoxydul gewogen. Die vom schwefelsauren Kali-Ceroxydul abgeschiedene Lösung enthielt nicht eine Spur von Yttererde.

Die oxalsaure Lösung des Eisenoxyds und der Thonerde wurde, nachdem sie mit schwefligsaurem Natron digerirt, mit Kali zur Scheidung des Eisenoxyduls von der Thonerde behandelt. Das Filtrat (II) wurde mit etwas Schwefelammonium versetzt, wodurch unreines Schwefelmangan gefällt wurde. Dasselbe enthielt geringe Mengen von Thon- und Kalkerde, welche sorgfältig geschieden wurden. Aus dem Filtrat vom Schwefelmangan wurde, nachdem das überschüssige Schwefel-Ammonium zerstört, die Kalkerde und die Magnesia bestimmt. Die Oxydationsstufe des Eisens konnte bei dieser einzigen Analyse nicht bestimmt werden.

Es ist hier noch zu bemerken, dafs die abgeschiedene Kieselsäure, obgleich das Abdampfen der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure nur im Wasserbade und nicht bis zu gänzlicher Trockenheit erfolgte, nicht rein war, sondern eine bedeutende Menge von Ceroxyd und eine kleine Menge von Eisenoxyd enthielt [1]). Der Grund dieser unvollkommenen Scheidung beruhte vielleicht darin, dafs die zur Aufschliefsung angewandte Menge von kohlensaurem Kali noch zu gering war, und etwa um ein Drittel mehr hätte betragen müssen. Die Untersuchung der unreinen Kieselsäure führte auf meine Bitte Dr. Finkener im Laboratorium des Prof. H. Rose in folgender Weise aus: die Kieselsäure wurde mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, die abgeschiedene, noch röthliche Kie-

1) Auch Scheerer beobachtete bei der Zerlegung des Allanits von Snarum (Pogg. Ann. Bd. 51, S. 475, eine ähnliche, schwer zu entfernende Verunreinigung der Kieselsäure durch Ceroxydul

selsäure mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, bis das Zurückbleibende rein weifs war. Aus der von der Kieselsäure abgeschiedenen Lösung wurde das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, der weifse Niederschlag durch Glühen in Ceroxydoxydul verwandelt und gewogen. Das Eisen wurde aus der oxalsaures Ammoniak enthaltenden Lösung durch Schwefel-Ammonium niedergeschlagen. — Auch folgende Thatsache glaube ich noch erwähnen zu müssen: Als bei der Haupt-Analyse das Ceroxydul durch Oxalsäure gefällt wurde als ein weifser schwerer Niederschlag, so war unmittelbar nach der Fällung die darüber stehende Lösung schwärzlich getrübt, welche Trübung sich aber bald als ein schwarzer Niederschlag, dessen Menge indefs nur sehr gering war, auf jenen weifsen des oxalsauren Ceroxyduls legte. Auch diese schwarze Substanz löste sich in Schwefelsäure und folgte überhaupt dem Cer, von dem sie nicht getrennt wurde. Sollte durch einen glücklichen Fund es möglich werden, eine gröfsere Menge des Laacher Orthits zur Analyse zu erhalten, so wird es von grofsem Interesse seyn, jenen schwarzen Theil des oxalsauren Niederschlags zu erforschen. Als Resultat der Analyse ergab sich folgende Mischung:

Angewandte Menge	1,735 Gr.	Oxyg.	
Kieselsäure	31,83		16,97
Thonerde	13,66		6,38
Eisenoxydul	17,95	3,99	
Manganoxydul	0,40	0,09	
Ceroxydul	20,89	3,09	11,52
Kalkerde	11,46	3,27	
Magnesia	2,70	1,08	
	98,89		

Schon oben wurde bemerkt, dafs bei vorstehender Analyse auf die Ermittelung der Oxydationsstufen des Eisens verzichtet werden mufste. Erwägt man den Verlust, welchen die Analyse ergiebt, sowie das Sauerstoffverhältnifs der einatomigen Basen und der Thonerde, endlich die Resultate der früheren Orthit-Analysen, so kann es nicht

zweifelhaft bleiben, dafs aufser Eisenoxydul auch Eisenoxyd vorhanden ist. Rammelsberg zieht in der Mineralchemie aus den zahlreichen Orthit-Analysen den Schlufs, dafs diese Mineralgattung ein Singulosilicat darstelle, worin das Sauerstoffverhältnifs wie im Granat = 1 : 1 : 2 ist. Wenn wir dieser Ansicht zufolge die obige Analyse berechnen, und neben Eisenoxydul soviel Eisenoxyd annehmen, dafs die Sauerstoffmengen der Basen $\dot{R}$ und derjenigen $\dddot{R}$ gleich werden, so erhalten wir als wahrscheinlichste Mischung des Laacher Orthits folgende:

		Oxyg.	
Kieselsäure	31,83		16,97
Thonerde	13,66	6,38	9,46
Eisenoxyd	10,28	3,08	
Eisenoxydul	8,69	1,93	
Manganoxydul	0,40	0,09	
Ceroxydul	20,89	3,09	9,46
Kalkerde	11,46	3,27	
Magnesia	2,70	1,08	
	99,91		

Das Sauerstoffverhältnifs $\dot{S} : \dddot{R} : \ddot{S}i = 1 : 1 : 1{,}794$.

Wenngleich die Analyse etwas zu wenig Kieselsäure ergab, um der Proportion 1 : 1 : 2 zu genügen, so kommt das Resultat jenem Verhältnifs doch nahe genug, um die von Rammelsberg für die Orthit-Mischung im Allgemeinen angenommene Sauerstoff-Proportion für den Laacher Orthit zu bestätigen. Die Formel desselben ist, wenn wir gleiche Sättigungsstufen in beiden Gliedern der Mischung annehmen, folgende:

$$3(\dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Mg})^2\ \ddot{S}i + (\dddot{Al}, \dddot{Fe})^2\ \ddot{S}i^3.$$

Wie ich in einer früheren Mittheilung zeigte, dafs das Bucklandit genannte Mineral vom Laacher See die Krystallform des Orthits habe, so ist die Identität beider jetzt durch die chemische Analyse nachgewiesen. Schliefslich verdient hervorgehoben zu werden, dafs durch die obige Analyse zum ersten Male in einem neueren, vulkanischen Gesteine

eine Cer-haltige Verbindung aufgefunden wurde. Alle andern Fundstätten der Cer-Mineralien berechtigten Scheerer in seiner wichtigen und umfassenden »Untersuchung des Allanit, Orthit, Cerin und Gadolinit« (Pogg. Ann. Bd. 51, S. 407 und 465) zu dem Ausspruche, »dafs diese Mineralkörper nur Erzeugnisse der früheren, vielleicht nur der frühesten Bildungsperiode unserer Erde sind. Sie gehören gleichsam zu den Erstgeborenen unter den Mineralien, wie dies überhaupt mit allen Mineralkörpern der Fall ist, welche Cer, Lanthan, Yttererde, Beryllerde, Thonerde enthalten.« So wird unser Laacher Vorkommen gewifs das Interesse aller Forscher erwecken, welche die geologische Bildungszeit der Mineralien zum Gegenstand ihres Studiums machen.

IV. *Ueber Erzeugung von Wärme und Licht durch Meteoriten;*
von Reinhold Frhr. von Reichenbach.

XXII. [1])

Wenn ein Meteorit mit sogenannter planetarischer Geschwindigkeit in die Erdatmosphäre eindringt, findet er in letzterer einen mächtigen Widerstand, welcher diese grofse Geschwindigkeit in wenigen Sekunden zu vernichten vermag, so dafs ein Meteorstein mit verhältnifsmäfsig sehr geringer Schnelligkeit auf dem Erdboden selbst anlangt. Wie stark dieser Widerstand sey, davon kann man sich eine schwache Vorstellung machen, wenn man erfährt, dafs z. B. eine eiserne Kugel von 1 Fufs Durchmesser, welche mit einer Geschwindigkeit von 100000 Metern (gegen 13 deut-

1) Der gegenwärtige Aufsatz, von meinem Sohne verfafst, wird, seiner nahen Beziehungen zu meinen übrigen Arbeiten über Meteoriten halber, ihnen hier angereiht. Karl v. R.

sche Meilen) unmittelbar auf eine Luftschicht von solcher Dichtigkeit trifft, wie selbe an der Erdoberfläche stattfindet, schon nach Verlauf von 10 Sekunden nur noch eine Geschwindigkeit von 370 Metern besitzen, demnach in so ungemein kurzer Zeit davon 99,6 Proc. verloren haben würde.

Ein Widerstand in solcher Stärke mufs nothwendig mit einer höchst beträchtlichen Compression der im Wege liegenden Luftsäule selbst verbunden seyn, und ebenso weifs man längst, dafs jede starke und rasche Luftcompression eine bedeutende Entwicklung von Wärme und auch von Licht stets zur Folge hat. Experimentelle Belege liefern hierfür einerseits das bekannte Mallet'sche Feuerzeug, in welchem durch einen kräftigen Kolbenstofs kalter Feuerschwamm entzündet wird, anderseits die Lichterscheinung, welche man bei Entladung einer Windbüchse im Dunkeln wahrzunehmen pflegt.

Es dürfte nun von einigem theoretischen Interesse seyn, genauer zu prüfen, ob und in welchem Grade diese bestimmten Thatsachen geeignet sind, die mächtigen Feuer-Ercheinungen zu erklären, von welchen die Meteoriten-Fälle ohne Ausnahme begleitet sind, oder ob jene Phänomene der Mitwirkung anderer noch unbekannter Ursachen zugeschrieben werden müssen.

Jede Verdichtung, welche eine atmosphärische Luftschicht durch das plötzliche Eindringen eines Meteoriten erfährt, mufs in bestimmtem Verhältnisse stehen zu der mechanischen Wirkungsgröfse, welche der Meteorit vermöge seiner relativen Bewegung besitzt, nämlich zu der lebendigen Kraft, welche er aus dem Weltraume mitbringt.

Bezeichnen wir also mit M die Masse oder das Gewicht des Meteoriten an der Erde, mit V seine relative kosmische Geschwindigkeit beim Eintritt in die Atmosphäre und mit g die Beschleunigung der Schwere in der Nähe der Erdoberfläche, so ist

$$M \cdot \frac{V^2}{2g}$$

diese seine lebendige Kraft, welche nun durch den Widerstand der Luft mehr oder weniger vernichtet werden wird.

Besitzt derselbe Meteorit nach seinem Laufe durch einen gewissen Theil der Atmosphäre noch die kleinere Geschwindigkeit v, so hat er offenbar in diesem Augenblicke auch noch die kleinere lebendige Kraft

$$M \cdot \frac{v^2}{2g}$$

inne, mit welcher er sich im Raume weiter bewegen mag. Sein wirklicher Verlust an lebendiger Kraft, in Folge des Widerstandes der Atmosphäre, ist sonach bis zu dem nämlichen Momente

$$M\frac{V^2}{2g} - M\frac{v^2}{2g} = \frac{M(V^2-v^2)}{2g} = W$$

welche Wirkungsgröfse W ausschliefslich zur Compression der im Wege liegenden Luftsäule aufgewendet worden seyn wird.

Die umfassenden Untersuchungen neuerer Physiker haben, im weiteren Verfolg der Arbeiten von Rumford, als Thatsache festgestellt, dafs mit jeder mechanischen Kraftäufserung eine gewisse Wärme-Entwickelung verbunden sey, möge diese Kraft sich durch Ueberwindung von was immer für materiellen Widerständen, wie Reibung oder Zusammendrückung äufsern, und das Hauptergebnifs ihrer wichtigen Forschungen war, dafs einer gleichen Wirkungsgröfse oder mechanischen Arbeit in allen beobachteten Fällen auch eine gleich grofse Wärme-Erregung gegenüber stand. Der Begriff, unter welchem man diese Erfahrungs-Resultate zusammengefafst hat, heifst bekanntlich das »mechanische Aequivalent der Wärme«, und man hat auf dem bisherigen Wege des Experiments ermittelt, dafs je Eine Wärme-Einheit oder Calorie einer Wirkungsgröfse von 424 Metern Kilogrm. entspreche, oder umgekehrt, dafs immer eine Arbeit von 424 MK. aufgewendet werden müsse, um je Eine Calorie zu erzeugen.

Bezeichnet man nun überhaupt mit k diese Wirkung Einer Calorie, so wird nach dem Vorigen der Ausdruck

$$\frac{W}{k} = \frac{M}{k}\,\frac{(V^2 - v^2)}{2g} = w$$

die Anzahl von Wärme-Einheiten darstellen, welche der verlorenen lebendigen Kraft unseres Meteoriten entspricht, nämlich die Wärmemenge, welche durch den Widerstand der atmosphärischen Luft gegen seine Bewegungsrichtung erzeugt worden seyn mufs.

Nehmen wir beispielshalber an, ein gegebener Meteorit habe bei seinem Durchgang durch einen gewissen Abschnitt der oberen Atmosphäre nur 0,01 seiner planetarischen Geschwindigkeit V verloren, so dafs ihm noch eine Endgeschwindigkeit $v = 0{,}99\ V$ verblieb, womit er im Raume weiter zog. Man erhält sonach für dessen Wärme-Erzeugung auf diesem innerhalb der Atmosphäre zurückgelegten Wege den Betrag von

$$w = \frac{M}{k} \cdot \frac{V^2}{2g}\,\frac{(100^2 - 99^2)}{100^2} = 0{,}02\,\frac{M}{k} \cdot \frac{V^2}{2g}\ \text{Calorien},$$

d. h. es sind in diesem Falle erst 2 Proc. jener Wärme-Menge entwickelt worden, welche durch die totale Vernichtung der lebendigen Kraft des Meteoriten erzeugt worden seyn würden.

Um indessen die im Eingange aufgestellte Frage bezüglich der meteorischen Feuer-Erscheinungen und ihres Zusammenhangs mit dem Luftwiderstande befriedigend zu erledigen, genügt die Kenntnifs der in jedem einzelnen Falle erzeugten *Quantität* von Wärme allein nicht; es handelt sich vielmehr besonders darum, auch deren *Intensität*, d. h. die mit dem Phänomen verbundene Temperatur-Erhöhung, dem Grade nach zu erfahren.

Wenn durch irgend welche mechanische Arbeit, Wärme erregt wird, so mufs diese erregte Wärme zunächst von den bei derselben Arbeit betheiligten materiellen Massen aufgenommen, d. h. deren Temperatur mufs gleichzeitig erhöht werden. Diese Massen sind aber im vorliegenden Falle, einerseits der Meteorit selbst, anderseits die von ihm comprimirte und verdrängte Luftsäule. Auf diese beiden Massen also wird die gesammte erzeugte Wärme-Menge zu-

nächst sich vertheilen oder übergehen müssen, bevor sie sich weiter manifestiren kann.

Heifst nun s die spec. Wärme der Meteoriten-Masse M, und T Grad die Temperatur, auf welche sie sich erhitzt, so ist sMT die Anzahl der hierzu verbrauchten Calorien. Ist ebenso s_1 die spec. Wärme jener Luftsäule, durch deren Compression dieselbe Hitze von T Grad entsteht, und welche das Gewicht L haben mag, so wird $s_1 LT$ die gleichzeitig von dieser Luftmasse aufgenommene Menge von Calorien anzeigen.

Da nun nach obigem die Mengen einerseits der durch die Widerstands-Arbeit erzugten, und anderseits der durch die mitwirkenden Massen aufgenommenen Wärme-Einheiten einander gleich gedacht werden müssen, in sofern vorläufig von jedem anderen Verluste abgesehen wird, so hat man zu setzen

$$\frac{M}{k} \cdot \frac{(V^2 - v^2)}{2g} = sMT + s_1 LT$$

eine Gleichung, aus welcher sich die gesuchte bei der Endgeschwindigkeit v des Meteoriten vorhandene gemeinschaftliche Temperatur

$$T = \frac{M(V^2 - v^2)}{2gk(Ms + Ls_1)} \text{ Grad C.}$$

ergiebt.

Es wird noch möglich seyn, das Gewicht der verdrängten Luftsäule L annähernd zu bestimmen, um L ganz aus diesem Ausdrucke für T zu entfernen. Ist nämlich a der Weg, welchen der Meteorit innerhalb der Atmosphäre bereits durchlaufen hat und λ_1 die *mittlere* Dichtigkeit der Luft in diesem Raume, endlich f der gröfste Querschnitt des Meteoriten, so wird $L = af\lambda_1$ seyn. Für den Weg a, welchen eine Masse M vom Querschnitt f innerhalb einer Atmosphäre von mittlerer Dichtigkeit λ_1 zurückgelegt, hat man aber bekanntlich auch den Werth

$$a = \frac{2M}{\varphi f \lambda_1} \log.\text{nat.} \frac{V}{v},$$

worin φ den Coëfficienten bedeuten mag, mit welchem der

Querschnitt f zu multipliciren ist, um den Widerstand auf irgend eine krumme Oberfläche zu reduciren. Hieraus folgt sofort

$$L = \frac{2M}{\varphi} \log.\,\text{nat}\,\frac{V}{v}$$

und endlich wieder

$$T = \frac{V^2 - v^2}{2gk\left(s + \frac{2s_1}{\varphi}\log.\,\text{nat}\frac{V}{v}\right)}\ \text{Grad C.},$$

ein Ausdruck, in welchem die erreichte Temperatur unabhängig erscheint von der Masse des Meteoriten, aber wesentlich bedingt durch den Verlust an seiner planetarischen Geschwindigkeit.

Gehen wir sogleich wieder zu einem concreten Falle über, und setzen die kosmische Anfangs-Geschwindigkeit, womit ein gegebener Meteorit in die Erdatmosphäre eintritt, oder $V = 80000$ Meter, beiläufig gleich 10 Meilen in der Sekunde, eine relative Geschwindigkeit, welche sehr nahe der äufsersten kommt, die aus Gründen der allgemeinen Gravitation irgend ein Meteorit in der Nähe der Erde überhaupt erreichen kann. Die Endgeschwindigkeit desselben nach einer gewissen kurzen Zeit sey abermals $v = 0{,}99\ V = 79200$ Meter. Auch wollen wir annehmen, dieser Meteorit sey *ein Stein*, also seine spec. Wärme $s = 0{,}20$ ungefähr, während die spec. Wärme der comprimirten Luft in diesem Falle oder $s_1 = 0{,}1686$ zu setzen seyn wird, weil dieselbe nicht Zeit hat, sich wieder auszudehnen und ihr ursprüngliches Volum in dem Grade wieder herzustellen, als sie erhitzt wird. Endlich wäre für einen kugelförmigen Meteoriten der Coëfficient $\varphi = \frac{2}{3}$ zu nehmen. Unter diesen Voraussetzungen, und da noch $g = 9{,}809$ Meter ist, erhalten wir die fragliche meteorische Temperatur

$$T = \frac{80000^2 - 79200^2}{2\,.\,9{,}809\,.\,424\,.\left(0{,}20 + 3\,.\,0{,}1686\,\text{log. nat.}\frac{800}{892}\right)}.$$

Dieses also wäre die gemeinschaftliche Temperatur, welche unter den angenommenen Verhältnissen Meteorit nebst

zugehöriger Luftmasse am Ende einer Bewegung, deren Anfangsgeschwindigkeit nur erst den hundertsten Theil verloren hätte, besitzen müfsten, wenn einestheils nicht schon während dieser Bewegung des Meteors sehr bedeutende Wärme-Verluste durch Ausstrahlung erfolgten.

Diese beiden alterirenden Ursachen wirken aber gleichzeitig in entgegengesetztem Sinne, indem die erste bei der kurzen Dauer des ganzen Phänomens eine starke Anhäufung der erzeugten Wärme auf der äufsern Oberfläche des Meteoriten zur Folge hat, dort also eine beträchtliche Steigerung der Temperatur bedingt, während anderseits eine um so mächtigere Ausstrahlung von Wärme sammt Licht durch die ganze Bewegungszeit stattfinden mufs.

Das eben erhaltene Zahlen-Ergebnifs kann insofern nur dazu dienen, den unzweifelhaften und unbestreitbaren Nachweis zu liefern, dafs die bei Meteoriten-Fällen allgemein beobachteten Wärme- und Lichterscheinungen in dem Widerstande der atmosphärischen Luft allein schon ihre völlig ausreichende Erklärung finden, welche selbst dann genügt, wenn das Meteor auch in den obersten Schichten der Atmosphäre auftritt und ohne allen Steinfall vorüber zieht.

Es läfst sch noch untersuchen, ob und wann ein Maximum dieser Wärme- und Lichteffecte eintrete. Wenn man nämlich den oben gefundenen Ausdruck für T nach v differenzirt, so giebt die Gleichung

$$\tfrac{1}{3}\left(\tfrac{s}{s_1} + \tfrac{2}{\varphi}\,\text{log. nat. } V\right) + \tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}\,\frac{V^2}{v^2} - \text{log. nat. } v = 0$$

denjenigen Werth der Endgeschwindigkeit v, welcher die Temperatur am gröfsten macht. Da diese Gleichung nicht direct nach v gelöst werden kann, so findet man auf dem Versuchswege, dafs die Temperatur des Meteors am höchsten stehen wird, nachdem seine Geschwindigkeit fast auf die Hälfte ihres Betrags vor dem Eintritt in die Atmosphäre herabgesunken ist. Auch zeigt sich, dafs diese Temperatur im Anfange sehr rasch steigt und gegen das Ende der atmosphärischen Laufbahn, kurz vor dem Herabstürzen des

Steins, etwa auf den vierten Theil der erreichten gröfsten Höhe wieder gefallen ist.

Bei der bisherigen Erörterung des Problems über Erzeugung von Wärme und Licht durch Meteoriten ist, wie bereits bemerkt wurde, von der bestimmten Voraussetzung ausgegangen worden, dafs während der Bewegung in der Atmosphäre selbst keinerlei Verlust durch Wärmestrahlung stattfinde. Wir gelangten so zu Temperaturgraden für das Phänomen, welche nur als eine *obere Gränze* zu betrachten sind, die jedoch in der Wirklichkeit nie ganz erreicht werden kann, weil eben die genannte Bedingung nicht vollkommen erfüllt wird. Um der wahren meteorischen Temperatur noch näher zu kommen, erscheint es sonach zweckmäfsig, auch einen zweiten und entgegengesetzten Weg der Untersuchung einzuschlagen, der geeignet ist, auf eine *untere* Gränze zu führen, auf jene, unter welche die mit einem Meteor in der Atmosphäre auftretende Temperatur in keinem Falle herabsinken kann.

Geht man nämlich von der andern umgekehrten Voraussetzung aus, dafs die durch rasche Compression der Luftmassen entstehende Wärme in Folge der höchst lebhaften Ausstrahlung fortwährend ebenso schnell wieder verloren gehe, als sie stets von Neuem erzeugt wird, dafs also eine merkliche Anhäufung dieser momentan erregten Wärmemenge im Fortgange der Meteorbewegung nicht stattfinde, dieselbe vielmehr unverändert oder stationär bleibe, so kann zur Bestimmung der hervorgebrachten Temperatur auch die bekanntlich von Poisson aufgestellte Hauptgleichung

$$t = (273 + t_0)\left(\frac{d_1}{d}\right)^{\mu - 1} - 273$$

benutzt werden, worin μ das Verhältnifs der spec. Wärme des betreffenden Gases bei constantem Volumen, ferner t_0 die Temperatur desselben Gases von der Dichtigkeit d_0 bedeutet, welche rasch auf die Dichtigkeit d_1 gebracht wer-

den soll. Da ebenfalls nach Poisson die weitere Beziehung

$$\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{d_1}{d_0}\right)^{\mu}$$

besteht, wenn P_1 und P_0 die den Dichtigkeiten d_1, d_0 des Gases gleichzeitig entsprechenden Pressungen bezeichnen, so nimmt obiger Ausdruck für t auch die nachstehende Form an:

$$t = (273 + t_0)\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 273.$$

Bewegt sich nun irgend ein fester Körper mit einer Geschwindigkeit v in einer Luftschicht von der Dichtigkeit λ_0, so erfährt er auf jeder Flächeneinheit seines Querschnitts die dem Widerstand dieser Luft ausgesetzt ist, eine Pressung

$$P_1 = \lambda_0 \frac{v^2}{2g}.$$

Im Zustande der Ruhe des Körpers wäre dagegen in derselben Luftschicht die atmosphärische Pressung auf dieselbe Flächeneinheit, nach dem Mariotte'schen Gesetz, oder

$$P_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda}\,\mathfrak{A},$$

wenn $\mathfrak{A}$ den atmosphärischen Druck und λ die Dichtigkeit der Atmosphäre zunächst dem Erdboden bezeichnet.

Man hat folglich für das Verhältnifs der beiden Pressungen in derselben Luftmasse *vor* und *während* der Bewegung des Meteoriten die Gleichung

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{\lambda v^2}{2g\mathfrak{A}},$$

deren zweites Glied im letzten Ausdruck für t substituirt endlich

$$t = (273 + t_0)\left(\frac{\lambda v^2}{2g\mathfrak{A}}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 273$$

als diejenige Temperatur giebt, welche durch einen mit der

Geschwindigkeit v bewegten Meteoriten in der comprimirten Luftmasse momentan erzeugt wird.

Noch etwas genauer läfst sich der Werth von t ausdrücken, wenn auch auf den Unterschied Rücksicht genommen wird, welcher zwischen der Temperatur der Luft am Erdboden und jener t_0 in der Höhe der Meteors stattfindet. Ist nämlich t_1 diese Temperatur der untersten Luftschicht, welche die Dichtigkeit λ besitzt, so mufs die Dichtigkeit λ_0 der obern Luft zuvor auf die gleiche Temperatur t_1 reducirt werden, ehe das Mariotte'sche Gesetz in Anwendung kommen kann. Diefs geschieht, indem λ_0 mit der Zahl $\varepsilon = 1 + \alpha\ (t_1 - t_0')$ dividirt wird, worin $\alpha = 0{,}00366$ ist. Man erhält dann

$$P_0 = \frac{\lambda_0}{\varepsilon\lambda}\,\mathfrak{A}$$

und endlich wieder die meteorische Temperatur

$$t = (273 + t_0)\left(\frac{\varepsilon\lambda v^2}{2g\mathfrak{A}}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}} - 273.$$

Für $t_1 = 0$ hat man die mittlere Dichtigkeit der Luft am Erdboden oder $\lambda = 1{,}2932$ Kilogrm. und den Luftdruck $\mathfrak{A} = 10330$ Kilogrm.; ferner $g = 9{,}809$ Meter und $\frac{\mu-1}{\mu} = 0{,}291$; daher, wenn auch die Meteor-Geschwindigkeit v in Metern gegeben ist

$$t = (273 + t_0)\left[\frac{1{,}2932\ (1 - 0{,}00366\ t_0)\ v^2}{202654}\right]^{0{,}291} - 273 \text{ Grad.}$$

Dieser Ausdruck läfst erkennen, dafs die momentan erzeugte meteorische Temperatur fast allein von der kosmischen Geschwindigkeit v abhängt und ganz unabhängig erscheint von der veränderlichen Dichtigkeit λ_0 der obern Luft, so dafs es fast gleichgültig wird, ob sich der Meteorit in einer höheren oder niedrigeren Luftschicht fortbewege. Einen geringen Unterschied bedingt hierbei nur die Anfangs-Temperatur t_0, welche um so tiefer stehen wird, je mehr die obere Luftschicht verdünnt ist.

Dieses sonderbare Ergebnifs hat jedoch seinen letzten

Grund offenbar nur in der Eigenschaft der Quotienten $\frac{d_1}{d_0}$ und $\frac{P_1}{P_0}$, ihren Werth unverändert zu bewahren, wenn ihre beiden Glieder mit was immer für gleichen Zahlen multiplicirt werden. Es kommt einzig darauf an, in welchem Verhältnisse ein gewisses Luftvolum verdichtet werde, nicht aber welchen Dichtigkeitszustand es ursprünglich gehabt habe, damit eine bestimmte Temperatur-Erhöhung momentan darin hervorgebracht werde.

Aus diesem eigenthümlichen Verhalten folgt nun, dafs selbst in den gröfsten Höhen über der Erdoberfläche, an den äufsersten Gränzen ihrer Lufthülle, noch immer sehr glänzende Meteorerscheinungen stattfinden können, indem auch die verdünnteste Luft der Erzeugung von höchst intensiver Wärme nicht im Wege ist, sofern nur die Meteoriten mit planetarischer Geschwindigkeit auftreten. Deren häufiges Vorkommen in den höchsten Regionen der Atmosphäre, in Gestalt von Sternschnuppen, darf somit weniger befremden.

Es möge schliefslich wieder ein Beispiel in Zahlen nach der letzten Formel berechnet, angeführt werden. Wäre die relative Geschwindigkeit v eines Meteors gleich 10 Meilen und nimmt man in den obern Lufträumen eine Kälte t_0 gleich $-23°$ C. an, so ergiebt sich die gesuchte meteorische Temperatur t gleich 5178 Grad C. Dieser Hitzegrad, welcher für den gegebenen Fall nur das *Minimum* darstellt, würde immerhin genügen, um bei kürzester Andauer die höchste Weifsgluth zu bewirken, und selbst Schmiedeeisen nicht allein in Flufs zu bringen, sondern theilweise zu vergasen. Aber die wahren Temperaturen müssen noch höher stehen, weil ein Meteorit die von seiner Oberfläche aufgenommene Wärme niemals so schnell wieder abgeben kann, als sie immer von neuem erzeugt wird.

Uebrigens darf nie ganz vergessen werden, dafs diese Methode, Temperaturen zu berechnen, die allgemeine und unbedingte Gültigkeit des Poisson'schen Gesetzes voraussetzt. Dieses Gesetz stützt sich aber ebenfalls seinerseits

auf das mechanische Wärmeäquivalent, das heifst, auf die Zuverläfsigkeit und Unveränderlichkeit der Zahl $K = 424$. Sollte diese Zahl K später irgend einmal eine Aenderung erleiden, so ändert sich mit ihr auch der Werth des Exponenten μ in der Poisson'schen Gleichung und damit der Betrag der berechneten Temperaturen selbst. Es sind aber Gründe vorhanden, welche vorläufig vermuthen lassen, dafs das Poisson'sche Gesetz nur für geringe Dichtigkeits-Aenderungen ganz genau gelte, für starke Aenderungen dagegen etwas zu grofse Temperatur-Differenzen angebe.

An die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchung läfst sich hier noch die Frage knüpfen, ob eine so gewaltige Hitze- und Lichtentwicklung, wie sie demzufolge mit Meteoren auftreten mufs, nicht in irgend einer Weise dazu beitragen werde, jedes Feuermeteor an sich selbst *viel gröfser* erscheinen zu lassen, als es in Wirklichkeit ist. Wenigstens macht der Umstand, dafs die niedergefallenen Stein- oder Eisenmassen deren scheinbaren Gröfsen niemals entsprochen haben, eine optische Täuschung nicht unwahrscheinlich. In jedem Falle mufs die aufserordentliche Hitze in Verbindung mit dem starken Drucke eine theilweise Zerstreuung und selbst Verflüchtigung geschmolzener Stoffe von der Oberfläche weg veranlassen, deren heftiges Erglühen oder auch wirkliches Brennen dann auf eine gewisse Distanz vom Kern des Meteors, dem eigentlichen Meteoriten aus sichtbar zu werden vermag.

Was endlich das *Zerspringen* der Feuermeteore betrifft, von welchem die wirklichen Steinfälle in der Regel begleitet sind, so läfst sich dieser Vorgang entschieden auf dasselbe Verhältnifs zurückführen, welches auch allein den Hitze- und Lichtphänomenen zu Grunde liegt, nämlich auf den Widerstand der atmosphärischen Luft, ohne dafs es nöthig wäre, irgend welche innerliche Wirkungen oder explodirende Kräfte mit ins Spiel zu bringen. Denn nehmen wir einfach eine Kugelform für den Meteoriten an, dessen gröfster Kreis oder Querschnitt f sey, während wieder λ_0

die Dichtigkeit oder das Gewicht der Cubikeinheit Luft in beliebiger Höhe bedeute, so ist der Druck, welcher auf dem, mit einer Geschwindigkeit v durch diese Luftschicht sich bewegenden Meteoriten momentan lastet, bekanntlich

$$P = \tfrac{2}{3}\lambda_0 \int \frac{v^2}{2g} = \tfrac{1}{3}\lambda_0 \int \frac{v^2}{g}.$$

Setzt man nun die Dichtigkeit λ_0 der obern Luft für einen besondern Fall gleich $\frac{1}{1000}$ von jener an der Erdoberfläche, wie sie in einer Höhe von etwa 7 Meilen wirklich beschaffen ist und bewegt sich in dieser Schicht ein Meteorit mit der relativen Geschwindigkeit von 10 Meilen in der Sekunde, so ergiebt sich auf jeden Quadratzoll seines Querschnitts ein Druck von beiläufig $3\frac{1}{6}$ Centner. Diesem kann er noch leicht widerstehen. Nimmt man dagegen für einen andern Meteoriten eine planetarische Geschwindigkeit von nur 5 Meilen, dagegen eine Luftdichtigkeit gleich $\frac{1}{100}$ jener am Erdboden an, wie solche in einer Höhe von 2,4 Meilen besteht, so findet sich der Luftdruck gegen den Meteoriten gleich 77 Centner auf jeden Quadratzoll seines Querschnitts und es läfst sich unschwer ermessen, ob die rückwirkende Festigkeit der Meteoriten-Masse einer solchen Last noch gewachsen wäre. Nach den bekannten Erfahrungs-Coëfficienten für dieses Verhältnifs würde weiches Schmiedeeisen zwar auch diesen gewaltigen Druck noch immer wohl aushalten, jede Steinmasse dagegen bereits auf dem Punkte seyn, in Trümmer zu bersten. Es läfst sich hieraus schliefsen, dafs ein steiniger Meteorit in einer Höhe von 1 bis 2 Meilen in der Atmosphäre in der Regel zerplatzen wird, während ein reines Meteoreisen meist noch als Ganzes zur Erde gelangen kann, ein Erfolg, wie er auch mit allen bisherigen Beobachtungen ziemlich übereinstimmt.

Im August 1862.

V. *Ueber die mikroskopische Structur der Gesteine; von Ferdinand Zirkel.*

(Die Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien werden demnächst eine Abhandlung von mir »Mikroskopische Gesteinsstudien« mit 50 Abbildungen bringen, aus der ich nachstehend einige Resultate auszüglich mittheile).

Anknüpfend an die wichtigen Beobachtungen meines hochverehrten Freundes Henry Clifton Sorby über die Structur der Krystalle, dieselben bestätigend und erweiternd, habe ich vermittelst selbstverfertigter, durchsichtig oder durchscheinend geschliffener Plättchen unter dem Mikroskop die Zusammensetzung und Structur einer grofsen Anzahl von Gesteinen zu erforschen versucht. Vorwiegend wurden solche Gesteine ausgewählt, an denen ich Beobachtungen von allgemeinerer Geltung anstellen und durch deren Untersuchung ich dunklere Gebiete der Petrographie aufklären zu können hoffen durfte. Das benutzte Mikroskop befindet sich im Besitz des k. k. Hofmineralienkabinets in Wien und giebt bei einer Linearvergröfserung von 2000 noch ein vollständig helles Gesichtsfeld.

Was zunächst die Granite anbelangt, so zeigt in ihnen der Quarz, der Angelpunkt jeglicher Theorie über die Entstehungsweise dieser Gesteine, unter dem Mikroskop ein eigenthümliches Ansehen. Dafs Quarzkrystalle Höhlungen umschliefsen, welche eine Flüssigkeit enthalten, war längst bekannt, stets hielt man diefs aber für eine seltene und nur zufällig vorkommende Erscheinung. Erst Sorby wies nach, dafs sie auch in den Quarzen der von ihm untersuchten cornischen Granite vorkommen und zwar von mikroskopischer Kleinheit in ungeheuerer Menge. Die Quarze zahlreicher Granite von verschiedenen Punkten der Erde, welche ich angeschliffen habe, lieferten ganz dasselbe Ergebnifs, so dafs an der Richtigkeit und Allgemeinheit jener Beobachtung kein Zweifel mehr obwalten kann. Diese mikroskopisch kleinen,

eine Flüssigkeit enthaltenden Höhlungen, Wasserporen genannt, weil ihr Inhalt meist eine wässerige Solution ist, sind ganz analog denjenigen, welche Sorby in den künstlich aus einer Lösung gebildeten Krystallen auffand. Es sind Theile der Lösung, welche beim Wachsthum der Krystalle in deren Masse eingehüllt wurden. Die Wasserporen, auf dem klaren Quarzschliff wie Regentröpfchen auf einer Fensterscheibe erscheinend, liegen in solch ungeheuerer Anzahl in der Quarzmasse, dafs sie oft mindestens den zwanzigsten Theil derselben ausmachen. Die gröfsern derselben, meist von unregelmäfsiger verästelter Gestalt, messen selten mehr als 0,06 Mm. im gröfsten Durchmesser; die kleinern haben fast immer einen rundlichen Umrifs, die kleinsten erscheinen selbst bei 2000facher Vergröfserung nur als die allerfeinsten, kaum wahrnehmbaren Punkte mit denen das ganze Quarzkorn durchsprenkelt ist. Jede Wasserpore, sie mag noch so klein seyn, enthält in ihrer Ausfüllung ein Bläschen, welches, wenn es nicht zu sehr an den Wandungen adhaerirt, sich beim vorsichtigen Drehen des Schliffs unter dem Mikroskop hin und her bewegt. Bei Poren, welche 0,003 Mm. lang, 0,0015 Mm. breit sind, ist noch ein deutliches Bläschen zu erkennen. Nehmen die Poren eine besondere Lage ein, so erleidet das durchfallende Licht eine totale Reflection, so dafs eine schwarze opake Substanz erscheint. In Quarzen grobkörniger Granite sind die Wasserporen zahlreicher und gröfser als in denen feinkörniger Granite. Diejenigen Krystalle, welche zahlreiche Poren umschliefsen, scheinen sich rascher gebildet zu haben, langsamer diejenigen, welche weniger Poren enthalten. Die Wasserporen liegen einzeln unregelmäfsig durcheinandergestreut oder in vielfach sich verzweigenden und wieder vereinigenden Reihen und Streifen, auch, zumal wenn sie sehr klein sind, in dichtere Haufen zusammengedrängt, welche dünnere Strahlen aussenden. Die Poren auf den Durchschnittspunkten der Reihen sind allemal gröfser. Oft sieht man, wie die Porenschichten unter einem Winkel geneigt, in die Quarzmasse hineinsetzen.

Aufser den Wasserporen beherbergen die Quarze der Granite noch Glas- und Steinporen. Die Glasporen ganz analog deren, welche Sorby in den aus feurigem Flufs erstarrten Schlackenkrystallen auffand, denjenigen ferner, welche ich in den Feldspathen geflossener Laven und Obsidiane beobachtete, sind kleine Antheile des geschmolzenen Gesteins, aus dem der Quarz ausgeschieden ward, und wurden ebenso wie die Wasserporen von dem wachsenden Quarzkrystall in seine Masse eingeschlossen [1]). Die Glasporen enthalten ähnlich den Wasserporen durch Contraction entstandene Luftbläschen und zwar sind sie in ihnen natürlicherweise unbeweglich; auch umschliefsen sie in den meisten Fällen mehrere Luftbläschen, während jede Wasserpore immer nur ein Bläschen enthält. Abgesehen von der Unbeweglichkeit und der Anzahl der Luftbläschen unterscheiden sich die durchsichtigen oder durchscheinenden Glasporen durch eine dunklere Umgränzungslinie von den Wasserporen, indem das durchfallende Licht von der Glassubstanz anders gebrochen wird, als von der wässerigen Solution. Oft ist die Glasmasse zum Theil oder ganz krystallinisch geworden und bildet im letzten Fall eine sog. Steinpore. Die Steinporen enthalten niemals Bläschen. Nebenbei kommen in den Quarzen kleine leere, dunkelumrandete Poren vor, welche durch Gase oder Dämpfe gebildet wurden.

Die Feldspathe in den Graniten sind meistens selbst bei gröfster Dünne des Schliffs zu trübe um ihre Poren beobachten zu können; wo sie durchscheinend genug sind, zeigten sich in ihnen dieselben Porenarten wie im Quarz. Diese verschiedenartigen unverkennbaren Poreneinschlüsse in den Granitmineralien dienen der Theorie von der hydropyrogenen Entstehungsweise derselben zur kräftigsten Stütze; die sie enthaltenden Gebilde entstanden durch die vereinte Thätigkeit von geschmolzenem Gestein, Wasser, Gasen und

1) Glasporen und Wasserporen liegen bunt durcheinander in dem Quarz. Die Dimensionen beider sind gleich, die Wasserporen stets aber bedeutend zahlreicher.

Dämpfen, von denen jeder Factor an den wachsenden Krystallen die deutlich nachweisbaren Spuren seiner Gegenwart zurückliefs.

Es möge hier bemerkt werden, dafs wahrscheinlich der Wassergehalt der Granite und der Gesteine überhaupt stets viel zu niedrig angegeben wird. Man verfährt bei der Bestimmung desselben bekanntlich so, dafs man das Gestein zu feinem Pulver zerreibt, dieses erhitzt und den Gewichtsverlust als Wassermenge berechnet. Bei dem Pulver ist es aber unausbleiblich, dafs eine grofse Menge der Wasserporen aufgesprengt wird und von der eingeschlossenen, mit der Luft in Berührung tretenden Flüssigkeit ein beträchtlicher Theil rasch verdunstet, welcher mithin gar nicht zur Berechnung kommt. Die in den unzerstörten Poren befindliche Flüssigkeit aber wird höchst wahrscheinlich auch der Bestimmung entgehen, indem das fast nie fehlende Bläschen ihr Gelegenheit giebt, beim Erhitzen in der ringsgeschlossenen Höhlung sich auszudehnen und sie so in den meisten Fällen nicht genöthigt seyn wird, ihre Hülle zu durchbrechen und zu entweichen. Um wenigstens der ersten Fehlerquelle zu begegnen, müfste man zu dem schwer ausführbaren Mittel seine Zuflucht nehmen, ein ganzes Gesteinsstückchen abzuwägen und dann erst zu pulvern.

Die Quarze der Granite bieten unter dem Mikroskop noch andere eigenthümliche Erscheinungen dar. So enthalten die Quarzkörner der Granite z. B. von Böhmen, dem Harz und Cornwall eine aufserordentlich grofse Anzahl von wasserklaren Krystallen, mit scharfgezogenem linienartigem Umriss und deutlicher klinobasischer Feldspathform; manche sind kurz und breit, manche lang säulenförmig und dünn; die gröfste beobachtete Länge betrug 0,12^{mm}, die schmalsten waren nur 0,001^{mm} breit. Hier liegen sie vereinzelt in der Quarzsubstanz, dort zu dichten Haufen zusammengedrängt, so dafs die ganze Quarzmasse damit gespickt erscheint, immer regellos und in der gröfsten Unordnung durcheinandergesäet, senkrecht stehend, horizontal liegend, nach allen Richtungen hin geneigt. Dieselben glasartigen Kry-

stalle finden sich in den Feldspathen der Trachyte, und aus hiervon nicht unterscheidbaren Krystallen sind die Pechsteine zusammengesetzt.

Verbindet man mit dem Mikroskop einen Polarisationsapparat, so zeigen bei einer und derselben Stellung der Nicols, z. B. bei parallelen Schwingungsebenen, die Quarzkörner verschiedene Farbenerscheinungen; einige sind wasserklar, andere prachtvoll blau, andere gelb, andere lebhaft grün und brennend roth gefärbt, je nach der Lage ihrer optischen Axe; ein sehr grofser Theil derselben aber ist nicht einfarbig, sondern besitzt verschiedene scharf gegeneinder abgegränzte Farben. Diese Quarzkörner, welche zu gleicher Zeit mehrere Farben aufweisen sind keine einfachen Krystalle sondern aus mehreren Individuen zusammengesetzt und die Neigung zu vielfachen unregelmäfsigen Zwillingsverwachsungen, welche G. Rose am Bergkrystall kennen lehrte, welche Leydolt durch seine Aetzversuche bestätigte, macht sich also auch an den winzigen Quarzkörnern der Granite geltend.

Die mikroskopische Stuctur der Mineralien der Trachyte ist ganz denen der Granite gleich. Die Quarze enthalten die allerdeutlichsten Wasserporen in derselben Anzahl wie die Granite, Glasporen von gelblicher, graulicher oder grünlicher Farbe innerhalb deren sich oft nadelförmige Krystalle ausgeschieden haben, welche entweder an den Wandungen der Pore aufsitzen oder sternartig um das Luftbläschen gruppirt sind. Die Anzahl der Bläschen in einer Glaspore steigt mitunter auf 10. Alle Abstufungen und Uebergänge von der klaren Glaspore zur opaken Steinpore mit zackigem Rand finden sich in den Quarzen und klarern Feldspathen. Letztere enthalten manchmal, z. B. häufig in Island, dieselben spiefsigen Krystalle in grofser Anzahl, wie sie in den Quarzen der Granite liegen; einige davon haben mit ihren Enden die stark durchscheinende Sanidinmasse in ganz derselben Weise verzogen, wie wenn man mit einem spitzen Instrument durch einen zähflüssigen Teig fährt. Auch zahlreiche Dampfporen und manchmal (in klarern Feldspathen) wohl-

erkennbare Wasserporen beherbergen die trachytischen Feldspathe. Sanidin und Oligoklas kann man an der Streifung meist wohl unterscheiden; letztere ist oft so ungemein fein, dafs die Dicke der einzelnen Zwillingslamellen nicht 0,002^{mm} übersteigt. Die Sanidine zeigen im polarisirten Licht mit schönen Farbenerscheinungen, dafs auch sie meistens nicht einfache Krystalle, sondern aus mehreren Individuen zusammengesetzt sind. Wenn man kein Bedenken trägt, die Trachyte als unveränderte eruptive Gesteine anzuerkennen, so darf man, wenigstens aus der mineralogischen Zusammensetzung der Granite keinerlei Zweifel gegen die Ursprünglichkeit und Eruptivität dieser Gesteine ableiten wollen.

Ueber die scheinbar homogene Grundmasse der Porphyre (der Felsitporphyre und der sog. Trachytporphyre) gewährt das Mikroskop vollständigen Aufschlufs. Es lehrt durch directen Nachweis, dafs die Vermuthung, diese Grundmasse bestehe aus einem innigen Gemenge von Feldspath und Quarz die richtige sey; man gewahrt in einem dünnen Schliff wasserhelle, mit Flüssigkeitsporen dicht durchsprenkelte Körnchen von Quarz und trübere, grauweifse Feldspaththeilchen, beide Gemengtheile sehr wohl, zumal im polarisirten Licht von einander unterscheidbar; auch die vollständig hornsteinartig aussehenden Grundmassen lösen sich bei grofser Dünne und starker Vergröfserung in ein oft marmorähnlich geadertes Gemenge beider Mineralien auf. Die Ansicht aber, dafs der Feldspath in diesen Porphyrgrundmassen allemal den Quarz überwiege und die eigentliche Matrix darstelle, bestätigt sich nicht bei allen Gesteinen; sehr viele davon weisen ein ganz anderes quantitatives Verhältnifs der Gemengtheile auf, indem der Quarz entschieden an Menge vorwaltet.

In die Orthoklase und Sanidine der Felsit- und sog. Trachytporphyre ragen oft sich verästelnde Adern von Grundmasse hinein, auch umschliefsen sie isolirte keilförmige Splitter oder unregelmäfsige Bruchstücke der Grundmasse. Diese Feldspathkrystalle, die sich dem unbewaffneten Auge und der Lupe als eine gleichartige Masse dar-

stellen, zeigen manchmal in dünnen Schliffen unter dem Mikroskop, dafs sie vielfache unregelmäfstg gestaltete Einschlüsse von Quarz enthalten. Die Masse der Feldspathkrystalle ist graulich weifs und nur matt durchscheinend, die eingehüllten Quarzpartikelchen farblos, wasserklar, dicht mit Wasserporen durchsäet. Ja bisweilen ist der Feldspathkrystall nur ein Netzwerk von Feldspathsubstanz, dessen Maschen mit Quarz ausgefüllt sind. Manche solche Gesteine sind durch und durch mit schwarzen undurchsichtigen metallisch glänzenden Magneteisenflimmerchen durchsprenkelt von denen oft keins die Gröfse von 0,005^{mm} übertrifft. Hornblendekrystalle sind im Schliff bräunlich glasig, stark durchscheinend; in ihnen haben sich meistens in auffallender Weise die Magneteisenkörner concentrirt, so dafs das umgränzende Gestein ganz frei davon erscheint.

Die mineralogische Constitution der Basalte und ihrer Mandelsteine offenbart sich vollkommen unter dem Mikroskop und namentlich lassen sich alle Stadien des in dieser Gesteinsfamilie besonders interessanten Zersetzungsprocesses deutlich verfolgen. Die frischesten Besalte, zu denen z. B. der vom Weilberg im Siebengebirge gehört, stellen unter dem Mikroskop das Bild eines grobkörnigen Gemenges von Feldspath und Magneteisen dar. Man sieht ein dichtes Gewirre von Feldspathkrystallen: breitere und gröfsere, klare und stark durchscheinende, Dampfporen enthaltende Krystalle sind eng verwoben mit aufserordentlich feinen, oft nur 0,002^{mm} breiten Nadeln. Die Krystalle weisen sämmtlich scharfgezogene Ränder auf, jeden einzelnen kann man deutlich unterscheiden. Diefs Gewebe von Feldspathkrystallen ist gleichmäfsig mit sehr vielen, gleichgrofsen Magneteisenkörnern von vierseitigem oder unregelmäfsigem Durchschnitt durchsäet. Aufserdem gewahrt man spärliche Olivine. Von Augit, den man meistens als Bestandtheil der Basalte voraussetzt, findet man nichts in dieser Basaltgrundmasse; dieses Mineral scheint überhaupt in den Basalten lange nicht so verbreitet zu seyn, als man glaubt. Rechnet man die leichte grünliche oder gelblich-grauliche Färbung spärlicher

Nadeln ab, so zeigen sich keine Spuren einer Umwandlung, namentlich ist von zeolithischer Substanz nichts zu entdecken.

Eine jegliche Lava, sie mag noch so verschlackt seyn, erweist sich unter dem Mikroscop, wenn der Schliff nur dünn genug und die Vergröfserung hinlänglich stark ist als Aggregat von Krystallen. In den basaltischen Laven ist der Augit ebenfalls weniger vertreten, als man anzunehmen gewohnt ist; dagegen sind Magneteisen und Olivin, oft in den allerfeinsten Körnchen recht häufige Gemengtheile. In Feldspathen von neuseeländischen Laven der jüngsten Zeit finden sich die deutlichsten Wasserporen mit beweglichem Bläschen.

Die Pechsteine, wozu auch die vulkanischen zu rechnen sind, sind keine homogene glasartige Substanz, sondern man sieht (z. B. besonders gut an den isländischen, neuseeländischen, ungarischen) unter dem Mikroskop, dafs sie aus einem Gewirre von unzähligen schmalen nadelförmigen oft nur haarfeine Striche darstellenden Krystallen bestehen, welche nach allen Richtungen umhergestreut in einer graulichen, braungelblichen oder grünlichen, glasartig scheinenden Masse eingebettet liegen. Die Substanz der nur durch ihre Umrandung unterscheidbaren Krystalle, welche selten die Gröfse von 0,02^{mm} überschreiten, ist mit der Glasmasse identisch, die wohlerkennbare Gestalt der gröfsern und breitern eine klinobasische feldspathartige. Je länger man das Auge an das Krystallgewirre gewöhnt und und je stärkere Vergröfserung man anwendet, desto mehr löst sich von der glasartig erscheinenden Grundmasse in Krystalle auf, so dafs die Vermuthung nicht zu gewagt ist, bei vollkommnern Beobachtungsmitteln werde sich die ganze Pechsteinmasse als ein Aggregat glasiger Krystallnadeln ergeben. Die porphyrartig ausgeschiedenen Feldspathkrystalle der Pechsteine enthalten sehr deutliche und schöne Glas- und Steinporen dieselben wie die in den Quarzen der Granite, sowie unregelmäfsig sich verästelnde Adern von Glassubstanz, welche aus der umgebenden Masse in sie hinein-

ragen. Hier und da sind die Ränder der Feldspathkrystalle nicht scharf, sondern es findet ein allmählicher Uebergang aus der Glas- in die Feldspathsubstanz statt, in welcher Zone die haarförmigen Krystalle in besonderer Anzahl und Deutlichkeit zu beobachten sind.

Eigentliche Structurverhältnisse, deren Darstellung zu weit führt, finden sich z. B. am Pechstein von der schottischen Insel Arran, an Basaltgläsern von Reykir auf Island, an mexicanischen halbglasigen Gesteinen.

Im manchen Perlsteinen scheint die Bildung auch solcher Kügelchen, welche keine radialfaserige Structur besitzen, mit einer Krystallausscheidung im Zusammenhang zu stehen. Bei den charakteristischen Perlsteinen der Euganeen z. B. erscheint die braune fettglänzende Grundmasse unter dem Mikroskop in dünnen Splittern als durchsichtiges Glas; Splitter der erbsengrofsen perlgrauen Kügelchen dagegen, stellen sich auch als Glas dar, in welchem aber eine ungeheuere Menge kurzer, schmaler, haarförmiger Krystalle umhergestreut ist, von denen eine Anzahl erst bei einer Vergröfserung von 1500 deutlich hervortritt.

Leydolt hat gezeigt, dafs das künstliche Glas keine vollständig amorphe Masse sey, sondern Krystalle enthalte, welche erst durch das Aetzen mit Flufssäure zum Vorschein kommen. Ganz in derselben Weise verhält sich das natürliche Glas, der Obsidian. Sprengt man dünne Splitter davon ab und untersucht sie mit dem Mikroskop so gewahrt man, ganz analog dem künstlichen Glase, dann und wann sehr spärliche Krystallstacheln darin; meistens aber erkennt man selbst bei stärkster Vergröfserung nur eine glasige wasserklare Masse, ohne jegliche Krystallausscheidung. Dagegen ist die Menge der Dampf- oder Gasporen, die sich in manchen Obsidianen darbietet, oft eine sehr beträchtliche; isländische Obsidiane enthalten auf einen quadratischen Raum von 0,005^{mm} Seitenlänge 20 wohlerkennbare Gasporen, was für ein Quadratmillimeter die ganz unfafsbare Zahl von 800,000 Poren ergiebt. Schleift man ein dünnes Plättchen von Obsidian und ätzt man es mit dampfförmiger

oder besser mit wässeriger Flufssäure, so kommen in der Glasmasse zahlreiche Krystalle zum Vorschein, die ganz denjenigen gleich sind, welche der Pechstein im ungeätzten Zustande zeigt. Auch hier wird durch stärkere Vergrösserung und längere vorsichtige Einwirkung der ätzenden Säure immer mehr von der als Typus einer amorphen Substanz betrachteten Obsidianglasmasse zu Krystallen aufgelöst, so dafs diese selbst vielleicht nichts weiter seyn dürfte als ein vorläufig noch unentwirrbares Haufwerk mikroskopischer Krystalle.

Die einfache Lichtbrechung des Obsidians erklärt sich dadurch, dafs die nach allen Richtungen umherliegenden unendlich kleinen Krystallnädelchen gar keinen einheitlichen optischen Charakter darstellen können, indem stets die optische Wirkung des einen durch die eines andern gewissermafsen aufgehoben wird.

VI. *Untersuchung über die Modificationen, welche das Licht in Glas und mehren andern Körpern unter dem Einfluſs der Wärme erleidet;* von Hrn. H. Fizeau.

(Schlufs von S. 114.)

7. Isländischer Kalkspath, Platte No. 7, parallel der Krystallaxe geschnitten.

Dicke der Platte . . . . . $E = 6^{mm},771$

Dichtigkeit, nach Malus . . . . . $\Delta = 2,723$

Brechungsindices nach Rudberg für die Linie D . . . n ordentlich . . $= 1,65850$; n aufserordentlich $= 1,48635$

Die Indices, die an dem zu diesen Versuchen angewandten Kalkspath selbst bestimmt wurden, um sich ihrer

Identität mit den sehr genauen Zahlen von Rudberg zu versichern, zeigten gegen dieselben nur sehr unbedeutende, erst in der fünften Decimalstelle merkbare Unterschiede.

Ausdehnung durch die Wärme. Die Ausdehnung des Kalkspaths bietet sehr merkwürdige, von Hrn. Mitscherlich [1]) entdeckte Erscheinungen dar, deren ich hier erwähnen mufs. In Richtung der optischen Axe dehnt sich dieser Krystall durch den Einfluſs der Wärme aus, wie alle Körper der Natur, während er in einer auf dieser Axe winkelrechten Richtung nicht eine Ausdehnung, sondern eine Zusammenziehung erleidet. Diese beiden entgegengesetzten Effecte bewirken Aenderungen in der gegenseitigen Lage der Flächen und eine allgemeine Veränderung der rhomboëdrischen Form, welche sich in dem Maafse als die Temperatur steigt, immer mehr dem Würfel nähert. Es war zu vermuthen und die Erfahrung hat diese Vermuthung bestätigt, dafs die doppeltbrechenden optischen Eigenschaften, die an diesem Krystall so ausgeprägt sind, gleichzeitig mit den Aenderungen der Krystallform entsprechende Veränderungen erleiden würden. In der That hat man gefunden, dafs die Doppelbrechung eine merkliche Abnahme erfährt in dem Maafse, wie die Temperatur des Krystalls steigt. Hr. Mitscherlich hat aus seinen Versuchen die folgenden Ausdehnungscoëfficienten für 1° abgeleitet.

In Richtung der Axe $\alpha = +0{,}0000286$
Winkelrecht darauf $\alpha' = -0{,}0000056$.

Diese Zahlen wurden abgeleitet aus äufserst zarten Bestimmungen, gemacht einerseits mit dem Sphärometer an Platten, die in Flüssigkeiten von allmählich gesteigerter Temperatur getaucht waren, andererseits mit dem Goniometer durch Messung der Veränderungen, welche die Winkel zwischen den natürlichen Rhomboëderflächen durch die Wärme erlitten. Prüft man die verschiedenen Beobachtungsdata, die alle in der erwähnten Abhandlung sorgfältig angegeben sind, so erkennt man, dafs die Hauptthat-

1) Abhandl. der Berliner Akademie 1825.

sache, welche Hr. Mitscherlich entdeckte und zu beweisen beabsichtigte, d. h. die Formveränderung des Krystalls durch die Wärme, vermöge einer Ausdehnung in einem Sinn und einer Zusammenziehung in dem andern, in der That auf die glücklichste und sicherste Weise festgestellt ist; allein es geht auch aus dieser Prüfung hervor, dafs die Zahlenwerthe der Coëfficienten mit grofsen Unsicherheiten behaftet sind, wie auch der Verfasser selbst zugiebt. Und wirklich stimmen die Erscheinungen der Fransen-Verschiebung nicht befriedigend mit diesen Coëfficienten, sondern zeigen, dafs dieselben beträchtlich geändert werden müssen.

Ich habe daher gesucht, wie weiterhin ausführlicher gezeigt werden soll, die Werthe dieser Coëfficienten genauer festzustellen, sowohl durch die Messungen des Hrn. Mitscherlich selbst, als auch durch eine neue, nach analoger Methode gemachte Messung und durch gewisse Relationen, welche das Räsonnement zwischen den Ausdehnungen dieses Krystalls und den Bewegungen der Fransen entdecken läfst. Die auf diese Weise gefundenen Werthe sind folgende:

Ausdehnungscoëfficienten des Kalkspaths für 1°.

In Richtung der Axe $\alpha = +0{,}000026796$

Winkelrecht darauf $\alpha' = -0{,}000005327$.

Der zweite dieser Coëfficienten oder α' ist derjenige, welche die Contraction durch die Wärme für die Platte No. 7 ausdrückt, um die es hier sich handelt und deren Flächen der Axe parallel sind.

Man begreift leicht, welches Interesse es haben mufste, die vorhergehenden Studien auf eine Substanz wie der Kalkspath anzuwenden, da sich in ihm ausnahmsweise so auffallende Eigenschaften vereinigen, nämlich eine sehr kräftige Doppelbrechung, eine Veränderung der Krystallgestalt durch die Wärme mit Ausdehnung in dem einen und Zusammenziehung in dem andern Sinn, und überdiefs eine Aenderung der Stärke der Doppelbrechung.

Da die Flächen der Platte No. 7 parallel der Axe ge-

schnitten waren und die Beobachtung der Fransen in winkelrechter Richtung gegen diese Flächen geschieht, so ist klar, dafs die Strahlen in der Platte winkelrecht gegen die Axe gerichtet sind; unter diesen Umständen giebt es bekanntlich nicht zwei gesonderte Strahlen, sondern beide Strahlen, der ordentliche und der aufserordentliche, schlagen einerlei Weg ein, nur mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Die Ungleichheit dieser beiden Geschwindigkeiten veranlafst eine Ungleichheit in den entsprechenden Gangunterschieden, so dafs jeder dieser Strahlen mit dem an der Vorderfläche der Platte reflectirten Strahl ein besonderes Fransensystem giebt; und man also zwei übereinandergelegte Systeme hat. Da aber diese beiden Systeme, wie die sie erzeugenden Strahlen, der ordentliche und der aufserordentliche, nothwendig entgegengesetzte Polarisationen besitzen, so ist es leicht sie von einander zu trennen, indem man ein doppeltbrechendes Prisma in zweckmäfsiger Stellung vor das Auge bringt. Mit diesem Prisma sieht man dann zwei getrennte Bilder der Platte nebst ihrem Visirpunkt und in jedem derselben ein besonderes Fransensystem, dessen Lage leicht festzusetzen ist; erhöht man die Temperatur der Platte, so sieht man in jedem dieser Bilder die Fransen sich in besonderer Weise in Bewegung setzen. Leicht erkennt man, dafs die Verschiebung der beiden Systeme in entgegengesetzten Richtungen und mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt, wie nachstehende Zahlen beweisen.

Mittelst des Sphärometers überzeugt man sich, dafs die ordentlichen Fransen sich während der Erhitzung gegen den dickeren Theil der Platte bewegen und die aufserordentlichen gegen den dünneren, d. h. die Bewegung des ordentlichen Systems zeigt eine Verringerung des Gangunterschiedes an und die Bewegung des aufserordentlichen Systems eine entsprechende Zunahme des Gangunterschiedes.

Bei diesen, wie bei den früheren Beobachtungen wurden die Temperaturen mittelst der Fransen des Glases No. 2 bestimmt.

Kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dafs die horizontalen Zeilen dieser Tafel, wie in den früheren, eben so viele besondere, bei verschiedenen Temperaturen gemachte Versuche bezeichnen.

	Anzahl d. Fransen verschoben durch: Kalkspath parallel d. Axe, Platte No. 7 — Ordentliche Fransen f_{or}	Kalkspath parallel d. Axe, Platte No. 7 — Aufserordentl. Fransen f_{ex}	Platte No. 2 $= f_2$	Werth einer Franse f_2 in Centigraden		Temperatur-Anwuchs in Centigraden
I	10,15	3,57	18,42	2°,924	von 16° bis 75°	53,860
II	10,70	3,80	19,15	2 ,924		55,995
III	7,67	2,62	13,55	2 ,982	von 18° bis 61°	40,406
IV	7,87	2,75	13,85	2 ,982		41,301
V	6,30	2,10	11,00	3 ,005	von 16° bis 51°	33,055
VI	6,25	2,10	10,95	3 ,005		32,905
VII	11,70	4,05	20,85	2 ,920	von 16°,5 bis 79°	60,882
VIII	11,50	4,00	20,55	2 ,920		60,006
IX	11,00	3,90	19,70	2 ,924	von 16°,5 bis 76°	57,603
X	11,03	3,90	19,80	2 ,924		57,895
XI	10,73	3,85	19,40	2 ,924	(von 17° bis 74°)	56,726
XII	7,50	2,65	13,50	2 ,691	(von 16,5 bis 57°)	40,378
Summe	112,40	39,29				591,612
Mittel	9,36666	3,2742				49,251

Diese Tafel zeigt gleichzeitig die Wärmewirkungen auf jedes der beiden Fransensysteme. Die erste Columne giebt die Verschiebung der in der Ebene des Hauptschnitts der Platte polarisirten, d. h. durch den ordentlichen Strahl erzeugten Fransen für die verschiedenen, in der letzten Columne angegebenen Temperatur-Anwüchse. Diese Temperatur-Anwüchse wurden, wie schon gesagt, hergeleitet aus den Zahlen der dritten Columne oder den Verschiebungen der Fransen der Glasplatte No. 2 mittelst der aus den Versuchen S. 105 entnommenen Coëfficienten der vierten Columne. Die zweite Columne giebt die Verschiebung der in einer auf der optischen Axe winkelrechten Ebene polarisirten, d. h. durch den aufserordentlichen Strahl erzeugten Fransen mittelst derselben Temperatur-Anwüchse, die sich in der letzten Columne befinden.

Die Erscheinungen bei diesen beiden Systemen bieten die schneidendsten Gegensätze dar, in Bezug sowohl auf die Richtung der Fransenverschiebung, als auf die Gröfse derselben. Gesetzt nämlich, die angewandte Platte sey sehr schwach prismatisch und die dem scharfen Winkel des Prisma entsprechende Kante vertical und zur Rechten des Beobachters gelegen; dann werden die Fransen beide vertical seyn, allein bei Erwärmung der Platte werden die ordentlichen Fransen gegen die Linke getrieben, während die aufserordentlichen sich langsamer gegen die Rechte bewegen. Die Ungleichheit in der Geschwindigkeit dieser beiden Verschiebungen ist so grofs, dafs man bei einer Temperatur-Erhöhung von 49°,25 durch den Visirpunkt, angenommen er liege in der Mitte der Platte, 9,37 ordentliche Fransen von der Rechten nach der Linken wandern sieht, während von den aufserordentlichen Fransen nur 3,27 durch denselben Punkt gehen und zwar von der Linken zur Rechten. Die partiellen Beobachtungen zeigen, dafs das Verhältnifs dieser beiden Zahlen oder 2,86 nahe constant ist für die verschiedenen beobachteten Temperatur-Anwüchse. Nach dem schon gemachten Uebereinkommen mufs der Werth der verschobenen aufserordentlichen Fransen $f_{..}$ mit dem Zeichen +, und der der ordentlichen Fransen $f_{.}$ mit dem Zeichen — versehen werden, indem die ersteren einen Anwuchs und die zweiten eine Abnahme des Gangunterschiedes zwischen den interferirenden Strahlen anzeigen.

Eine summarische Interpretation dieser Phänomene führt leicht zu der Erkenntnifs, dafs es der aufserordentliche Index ist, welcher bei diesen Versuchen die beträchtlichste Aenderung erleidet, eine Aenderung, die nur eine Vergröfserung seyn kann. In der That wissen wir, dafs der Kalkspath sich in der betrachteten Richtung durch die Wärme zusammenzieht, d. h. dafs die Wärme eine Verringerung in der Dicke der Platte oder in dem von dem inneren Strahl durchlaufenen Weg veranlafst, folglich eine Verringerung des Gangunterschiedes der interferirenden Strahlen, und

das sowohl für das System der ordentlichen Fransen wie das der aufserordentlichen. Vermöge dieser Wirkung müssen beide Systeme in demselben Sinn verschoben werden, d. h. in dem, welcher einer Verringerung des Gangunterschiedes entspricht, wie das in der That für die ordentlichen Fransen der Fall ist. Da aber die aufserordentlichen Fransen in Wirklichkeit einen entgegengesetzten Weg nehmen, dessen Sinn für sie eine Zunahme des Gangunterschiedes andeutet, so mufs man daraus schliefsen, dafs ein sehr beträchtlicher Anwuchs des aufserordentlichen Indexes stattfindet, dessen Effect in einer Zunahme des Gangunterschiedes besteht, um einen Betrag der nicht eben so grofs, sondern gröfser ist als der Effect der Zusammenziehung; so dafs, da von diesen beiden entgegengesetzten Wirkungen, der Zusammenziehung und der Vergröfserung des Indexes, die letztere überwiegt, diese die Fransen nach der ihrer eigenen Seite fortschieben mufs, d. h. nach der einem Anwuchs des Gangunterschiedes entsprechenden Seite oder vielmehr, unter den betrachteten Umständen, nach der Rechten.

Diefs geht auch aus den folgenden Rechnungen hervor, welche zeigen, dafs man, um mit den oben beigebrachten Werthen von α und α' den Zahlenwerthen der Fransenverschiebungen zu genügen, annehmen mufs, der aufserordentliche Index wachse in sehr beträchtlicher Weise mit der Temperatur und der ordentliche erleide zugleich eine kleine Zunahme, aber eine so kleine, dafs sie fast unmerklich sey.

Effect auf den ordentlichen Strahl. — Die Beobachtung gab $f_{or} = -9',36666$ für einen Temperatur-Anwuchs von $49°,251$.

Die Fransenbewegung f'_{or}, welche die Zusammenziehung allein bei diesem Temperatur-Anwuchs bewirken würde, wird gegeben durch die schon angewandte Relation (5), wenn man erwägt, dafs der Ausdehnungscoëfficient hier einen negativen Werth besitzt:

$$f'_{or} = \frac{2 n_{or} E \alpha' t}{\lambda} = -10',00756.$$

Die Beobachtung gab:

$$f_{or} = -9',36666,$$

woraus der Unterschied:

$$f_{or} - f'_{or} = +0',6409.$$

Das Zeichen des Unterschiedes bedeutet eine Zunahme des Indexes, deren äufserst schwacher Werth gegeben wird durch die Relation (6):

$$(n'_{or} - n_{or})_t = \frac{\lambda(f_{or} - f'_{or})}{2E(1+\alpha' t)} = 0{,}00002787.$$

Dieser Werth entspricht dem obigen Temperatur-Anwuchs $t = 49°;251$, woraus man durch eine Proportion ableitet

$$(n'_{or} - n_{or})_{100°} = 0{,}0000565$$

für einen Anwuchs von 100°.

Die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit wird gegeben durch die Relation (7)

$$\beta t = \left(\frac{n - n'}{n'}\right)$$

woraus man ebenso den dem Temperatur-Anwuchs 49°,251 entsprechenden Werth ableitet, welcher, auf 100° reducirt, ist

$$100\,\beta_{or} = -0{,}0000341.$$

2. *Effect auf den aufserordentlichen Strahl.* — Die Beobachtung der aufserordentlichen Fransen ergab bei diesem eine weit geringere und entgegengesetzt gerichtete Verschiebung $f_{ar} = +3',2742$ unter dem Einfluſs desselben Temperatur-Anwuchses $t = 49°,251$.

Der Werth der allein durch die Zusammenziehung der Platte bewirkten Verschiebung ist

$$f'_{ar} = \frac{2n_{ar}E\alpha' t}{\lambda} = -8',96879.$$

Die Beobachtung gab

$$f_{ar} = +3',2742$$

wonach der Unterschied

$$f_{ar} - f'_{ar} = +12',24299.$$

Das Zeichen und der bedeutende Werth dieses Unterschiedes thun eine relativ sehr starke Zunahme des aufser-

ordentlichen Indexes dar, eine Zunahme, deren numerischer Werth gegeben ist durch die Relation (6), welche wird:

$$(n'_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\alpha})_t = \frac{\lambda(f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha})}{2E(1 - \alpha' t)} = 0{,}0005324.$$

Dieser Anwuchs des aufserordentlichen Indexes entspricht einer Temperatur-Erhöhung $t = 49°{,}251$.

Für eine Erhöhung von 100° hat man verhältnifsmäfsig

$$(n'_{\alpha\alpha} - n_{\alpha\alpha})_{100°} = 0{,}00108.$$

Endlich findet man für den Coëfficienten der Geschwindigkeitsveränderung des aufserordentlichen Strahls

$$100\,\beta_{\alpha\alpha} = -0{,}000727.$$

Der Werth dieses Coëfficienten ist viel gröfser als der welcher vorhin für den ordentlichen gefunden wurde; die beiden Werthe verhalten sich zu einander wie 21,3 : 1. Die Geschwindigkeitveränderung ist also unter dem Einflufs einer gleichen Temperatur-Erhöhung, nahezu 21mal gröfser beim aufserordentlichen Strahl als beim ordentlichen. Eine offenbare Folgerung aus den so eben für die gleichzeitigen Veränderungen der beiden Indices erhaltenen Zahlen ist die Schwächung der Doppelbrechung des Kalkspaths mit steigender Temperatur. In der That sieht man, dafs der aufserordentliche Index, welcher der schwächere von beiden ist, viel rascher wächst als der ordentliche; folglich nimmt der Unterschied zwischen beiden Indices fortwährend ab und folglich mufs auch zugleich der Winkel zwischen den beiden Strahlen bei dem bekannten Phänomene der Doppelbrechung abnehmen. Diese Deduction stimmt, was ihren allgemeinen Sinn betrifft, mit den älteren Beobachtungen von Fresnel und Hrn. Mitscherlich überein.

Wir betrachteten so eben die optischen Phänomene des Kalkspaths in dem Fall, wo das Licht den Krystall in winkelrechter Richtung gegen die optische Axe durchläuft. Es erübrigt noch die entsprechenden Phänomene zu untersuchen, die auftreten in dem Fall, wo das Licht sich in Richtung der optischen Axe selbst bewegt. Um die erste dieser Bedingungen zu verwirklichen, nahm man eine Platte, deren Flächen parallel der Krystallaxe geschnitten waren;

um die zweite zu verwirklichen, hat man eine Platte anzuwenden, deren Flächen winkelrecht zur Kystallaxe geschnitten sind, sodafs man, wenn man mit solcher Platte die Interferenz-Fransen bei lothrechter Reflection hervorbringt, versichert seyn kann, dafs sich das Licht im Innern der Platten genau in Richtung der optischen Axe bewegt.

Unter diesen neuen Bedingungen beobachtet man nur ein einziges Fransensystem, übereinstimmend mit den bekannten Gesetzen der Doppelbrechung, denen gemäfs es in der Richtung der Axe nur einen einzigen Strahl giebt, dessen Index der ordentliche ist. Was aber hier ein besonderes Interesse darbietet ist: dafs die Ausdehnung der Platte durch die Wärme eine ganz andere ist. Die erstere Platte nämlich zieht sich während der Erhitzung zusammen, die letztere dagegen dehnt sich aus und zwar bedeutend; und dennoch, ungeachtet dieser von den vorhergehenden so verschiedenen Umstände, mufs man annehmen, dafs, wie man weiterhin sehen wird, die Veränderung des Indexes unter dem Einflufs der Wärme identisch sey mit derjenigen, welche mittelst der Platte mit parallelen Flächen zur Axe für den ordentlichen Strahl gefunden ward.

Folgendes sind die Resultate der Versuche, die mit einer Platte von winkelrechten Flächen zur Axe angestellt wurden.

8. Kalkspath, Platte No. 6, winkelrecht zur Krystallaxe geschnitten.

Dicke der Platte . . . . . $E = 1^{mm},3274$
Brechungsindex ist der ordentliche $n_r = 1,6585$
Ausdehnungscoëfficient ist der für die Richtung der Axe geltende $\alpha = 0,000026796$

	Anzahl der verschob. Fransen: Kalkspath winkelrecht zur Axe, Platte No. 6 $= f_6$	Anzahl der verschob. Fransen: Platte No. 2 $= f_2$	Werth der Franse f_2 in Centigraden		Temperatur-Anwuchs in Centigraden
I	6',75	11',10	3°,020	von 12° bis 46°	33',522
II	6 ,35	10 ,35	3 ,020		31 ,257
III	11 ,00	18 ,55	2 ,924	von 17° bis 72°	54 ,240
IV	11 ,20	18 ,85	2 ,924		55 ,117
V	10 ,10	16 ,90	2 ,938	von 17° bis 67°	49 ,652
VI	10 ,00	16 ,75	2 ,938		49 ,212
Summe	55,40				273,000
Mittel	9,2333				45,500

Die Bewegung dieser Fransen ist während der Erhitzung gegen den weniger dicken Theil der Platte gerichtet, und dieses zeigt einen Anwuchs des Gang-Unterschiedes an. Die gefundenen Werthe müssen also mit dem +-Zeichen genommen werden.

Die für eine Temperatur-Erhöhung von 45°,5 beobachtete Verschiebung ist $f_6 = 9',2333$.

Die nach der blofsen Ausdehnung berechnete Verschiebung ist

$$f'_6 = \frac{2n_{or}Eat}{\lambda} = 9',11719.$$

Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung oder der Effect der Veränderung des Indexes ist

$$f_6 - f'_6 = 0',11614.$$

Diese Gröfse scheint anfangs viel geringer zu seyn, als die mit der zur Axe parallelen Platte gefundene; allein diefs rührt von dem grofsen Unterschiede in der Dicke beider her. Die genaue Berechnung der Zunahme des Indexes und der Geschwindigkeitsveränderung giebt, für gleiche Temperatur-Erhöhungen, genau dieselben Werthe wie vorhin:

$$(n'_{or} - n_{or})_t = 0{,}00002573 \text{ für } 45°{,}5$$
$$(n'_{or} - n_{or})_{100} = 0{,}0000565 \text{ für } 100°$$
$$100\beta = -0{,}0000341.$$

Was also den ordentlichen Strahl betrifft, so findet zwischen den beobachteten Veränderungen des Indexes und der Geschwindigkeit volle Uebereinstimmung statt, sowohl bei der der Axe parallelen Platte als bei der auf derselben winkelrechten. Diefs Relultat mufs einem besonderen Umstande zugeschrieben werden, nämlich dem, dafs die beiden Ausdehnungscoëfficienten α und α', wie man gesehen, bestimmt wurden mittelst dieser Fransenverschiebungen, in der Weise, dafs sie der Bedingung der Persistenz der einaxigen Doppelbrechung in dem erhitzten Kalkspath genügten, eine Bedingung, welche die Gleichheit der Veränderungen des Indexes in den zwei betrachteten Richtungen als Folge mit sich führt. Die Uebereinstimmung, die sich hier zeigt,

darf also nur als Zeichen einer guten Uebereinstimmung der Rechnungen betrachtet werden.

Hier noch mehre interessante Beziehungen zwischen den Fransenverschiebungen und den Ausdehnungen des Kalkspaths durch die Wärme, Beziehungen, die eine genaue Bestimmung der numerischen Werthe der beiden Coëfficienten α und α' erlauben.

1. Die Gleichung (3) auf S. 99 drückt im Allgemeinen die Beziehung aus, welche die Anzahl f der verschobenen Fransen verknüpft mit dem Temperatur-Anwuchs t, dem Ausdehnungscoëfficienten α, der Dicke E, dem normalen Index n, dem durch die Wärme modificirten Index n' und endlich der Wellenlänge λ des Lichts

$$f\lambda = 2n'E(1+\alpha t) - 2nE \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

welche Beziehung gebracht werden kann unter die Form

$$1+\alpha t = \frac{2nE+f\lambda}{2n'E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B).$$

Dieser Ausdruck ist zunächst als gültig für die Phänomene bei der gegen die Axe winkelrechten Kalkspathplatte betrachtet; α ist der Ausdehnungscoëfficient nach der Axe, n der ordentliche Index, n' derselbe Index modificirt und f die beobachte Fransenverschiebung.

Ebenso hat man für eine andere, der Axe parallele Platte von gleicher Dicke und bei gleicher Erwärmung, wenn man nur den ordentlichen Strahl betrachtet

$$1+\alpha' t = \frac{2nE+f_1\lambda}{2n'E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C).$$

t und E sind nicht verändert, α' wird der negative Coëfficient der gegen die Axe winkelrechten Ausdehnung, f_1 die neue negative Verschiebung der Fransen, n ist noch der ordentliche Index und n' derselbe Index modificirt. Allein man sieht sogleich, dafs der Werth von n' oder dem modificirten Index nothwendig derselbe ist in den beiden Gleichungen, wie schon bemerklich gemacht wurde; wirklich ist es in der einen der Index eines ordenlichen Strahls, der sich längs der Axe bewegt, und in der anderen der Index eines aufserordentlichen Strahls, der sich winkelrecht gegen die Axe

bewegt, unter dem Einfluſs derselben Erwärmung t. Nun ist es ein wesentlicher Charakter der einaxigen Doppelbrechung, daſs sie einen ordentlichen Strahl giebt, dessen Index constant ist, was für eine Richtung der Strahl auch im Innern des Krystalls einschlagen mag; und da die Erfahrung gezeigt hat, daſs der erhitzte Kalkspath noch ein einaxiger Krystall ist, so ergiebt sich die erwähnte Gleichheit mit Nothwendigkeit daraus.

Man kann n' eliminiren, indem man die eine dieser Gleichungen durch die andere dividirt, was giebt:

$$\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t} = \frac{2nE+f\lambda}{2nE+f_1\lambda} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (D).$$

Betrachtet man α und α' als Unbekannte, und bezeichnet den zweiten Theil dieser Gleichung mit M, so hat man zwischen diesen beiden Unbekannten die vollständig bestimmte Relation:

$$\frac{1+\alpha t}{1+\alpha' t} = M \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (E).$$

Die Gleichung (D) bleibt aber auch für eine andere Erwärmung t' gültig; man hat alsdann zwei neue, durch Beobachtung gegebene Fransenverschiebungen f' und f'_1 und folglich auch eine zweite Relation von derselben Form:

$$\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha' t'} = M' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (F).$$

Aus den beiden Relationen (E) und (F) ergeben sich die Werthe von α und α' in Function der durch Beobachtung bekannten Gröſsen M, M', t und t', und damit ist das Problem gelöst. Allein bei der Anwendung erkennt man bald, daſs diese Lösung nur dann zu genauen Resultaten führen könnte, wenn die Fransenverschiebung mit einer sehr groſsen Annäherung gemessen worden wäre, einer Annäherung, welche die des Versuches weit überträfe. Diese Eigenthümlichkeit muſs dem Umstand zugeschrieben werden, daſs die Werthe von f, f_1, f', f'_1 die Gröſsen α und α' nur durch Differenzen bestimmen, worin die Hauptrolle höheren Decimalen zufallen, die sich mit den Beobachtungsfehlern vermischen.

2. Eine andere und nützlichere Relation erhält man, wenn man den Ausdruck für die algebraische Differenz der beiden Ausdehnungen α und α' aufsucht, eine Differenz, die in Folge des bekanntlich negativen Zeichens des Werthes von α' zur Summe der numerischen Werthe beider Gröfsen wird.

Nennt man K diese Differenz, so hat man:

$$K = \alpha - \alpha' \quad . \quad . \quad . \quad (G).$$

Allein andererseits hat man auch, wenn man in der Gleichung (D) zur Vereinfachung $t = 1$ und $E = 1$ setzt, und nennt: φ die Fransenverschiebung durch die zur Axe winkelrechte Platte und φ_1 die Fransenverschiebung durch die der Axe parallele Platte, beide reducirt auf eine gleichförmige Erwärmung von 1^0 und eine Dicke von 1 Millimeter:

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (H).$$

Aus den Daten der vorstehenden Versuche findet man für die reducirten Werthe φ und φ_1 die folgenden Zahlen;

$$\varphi = +0{,}1528781$$
$$\varphi_1 = -0{,}0280877.$$

Eliminirt man α zwischen (G) und (H), so kann die resultirende Gleichung unter die Form gebracht werden:

$$\frac{K}{1+\alpha'} = \frac{\lambda(\varphi-\varphi_1)}{2n+\lambda\varphi_1} 0{,}000032123 \qquad (J).$$

Da aber α' von Natur sehr klein (in Wirklichkeit etwa $-\frac{1}{200000}$) ist, so sieht man, dafs ohne merklichen Fehler bei dem sehr genäherten Werth

$$K = 0{,}000032123$$

stehen bleiben kann.

Die blofse Verschiebung der Fransen giebt also, mit einer Genauigkeit von gleicher Ordnung wie die Messung dieser Verschiebung, den Unterschied $\alpha - \alpha'$, oder anders gesagt, die Summe der numerischen Werthe der beiden Ausdehnungscoëfficienten.

Dieses Resultat ist unmittelbar vergleichbar mit mehreren Versuchsdaten, welche Hr. Mitscherlich in der erwähnten Abhandlung beibringt. Indem er die kleinen Veränderungen

(85: etwa für 100°), welche die Winkel des Kalkspathrhomboëders durch die Wärme erleiden, mit dem Goniometer mafs, bestimmte er die Gröfse, welche wir K genannt haben, und fand:

Durch die Veränderungen des stumpfen Winkels 0,0000326
» » » » scharfen » 0,0000358

Hrn. Mitscherlich gelang es überdiefs, dieselbe Gröfse durch ein noch directeres Verfahren zu messen, indem er mittelst des Sphärometers für zwei verschiedene Temperaturen die Dicke zweier Platten mafs, deren Flächen bei der einen parallel, und bei der anderen winkelrecht zur Axe waren. Der aus diesen zarten Messungen hervorgehende Werth von K war 0,0000321, also vollkommen übereinstimmend mit dem soeben aus der Verschiebung der Fransen abgeleiteten. Der eine der aus den Winkelveränderungen erhaltenen Werthe stimmt gleichfalls in genügender Weise mit dem letzteren, während der andere beträchtlich stärker ist; allein der bedeutende Unterschied, welcher zwischen zwei Bestimmungen durch die Winkel vorhanden ist, zeigt, dafs die Unsicherheit der Beobachtungen dabei sehr einflufsreich war. Ich mache bemerklich, dafs die Gröfse K hinreichend ist, um die Winkelveränderung des Rhomboëders und folglich die Veränderungen der Krystallgestalt durch die Wärme kennen zu lernen. Das Studium der Fransenbewegung kann also, auf andere Krystalle als den Kalkspath angewandt, dazu dienen, kleine Veränderungen der Krystallgestalt, die anderen Messungsmethoden entgehen, kennen zu lernen.

Die Gleichung (J) lehrt den Unterschied der beiden Ausdehnungscoëfficienten kennen, genügt aber nicht, den Werth eines jeden von ihnen zu bestimmen. Man kann indefs mittelst einer Hypothese, die sich nicht sehr von der Wahrheit zu entfernen scheint, Werthe dieser Coëfficienten daraus erhalten, die sich wirklich den sicheren Werthen sehr nähern, welche ich weiterhin beibringen werde, und zu deren Bestimmung ich alle Data der bisher über diesen Gegenstand angestellten Versuche benutzt habe.

In der That kann die Gleichung (*J*) unter die Form gebracht werden:

$$K = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)(1+\alpha')}{2\pi\left(1+\frac{\lambda\varphi_1}{2\pi}\right)}$$

Allein man kann bemerken, dafs dieser Ausdruck von *K*, nach dem präsumirten Werth von α' und dem bekannten Werth von $\frac{\lambda\varphi_1}{2\pi}$, nur um eine fast unmerkliche Gröfse abzuweichen scheint von dem vereinfachten Ausdruck

$$K = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2\pi}$$

Nimmt man hypothetisch diese beiden Ausdrücke von *K* als gleich an, so hat man:

$$\frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)}{2\pi} = \frac{\lambda(\varphi - \varphi_1)(1+\alpha')}{2\pi\left(1+\frac{\lambda\varphi_1}{2\pi}\right)}$$

was sogleich giebt

$$\alpha' = \frac{\lambda\varphi_1}{2\pi} = -0{,}000005$$

Auf dieselbe Weise findet man

$$\alpha = \frac{\lambda\varphi}{2\pi} = +0{,}000027$$

Allein aus diesen beiden letzten Ausdrücken ergiebt sich

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\varphi}{\varphi_1}$$

eine Relation, zu welcher man auch mittelst der Gleichung (*A*) gelangt, wenn man das Verhältnifs zwischen den zwei, den beiden Ausdehnungscoëfficienten entsprechenden Fransenverschiebungen aufsucht, in der Voraussetzung, dafs $n' = n$, d. h. die Veränderung des Indexes durch die Wärme Null sey. Die obige Hypothese kommt also auf die Annahme zurück, dafs die Wärme den ordentlichen Index nicht verändere, was zwar nicht strenge richtig zu seyn, aber doch der Wahrheit sehr nahe zu kommen scheint. Diefs erklärt, wie man auf diese Weise zu Werthen von α und α' gelangt, die sich wenig von denen entfernen, die man durch eine sichere Methode erhält. Diese letzteren waren es, welche wir oben bei Berechnung der Versuche anwandten.

3. Um die beiden Ausdehnungscoëfficienten α und α' mit möglichster Genauigkeit zu erhalten, nehme man wiederum die Gleichung (H)

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1}$$

welche aus den Gleichungen (D), (C) und (B) abgeleitet ist.

Die erste Unbekannte α ist immer der Ausdehnungscoëfficient des Kalkspaths für 1° in Richtung der Axe; und die zweite α' der Ausdehnungscoëfficient desselben für 1° winkelrecht zur Axe; n ist der ordentliche Index für die umgebende Temperatur (angenommen 18°), φ_1 die Anzahl der verschobenen ordentlichen Fransen bei einer der Axe parallelen Platte und φ bei einer zur Axe winkelrechten Platte, beide 1 Millimeter dick und 1° erwärmt. Man mufs bemerken, dafs diese Gleichung das Resultat der Elimination von n' ist, und repräsentirt, was der ordentliche Index bei einer Erwärmung von 1° wird; sie ist also unabhängig von dem unbekannten Werth des modificirten Index; allein sie schliefst die oben erwähnte Bedingung ein, d. h. dafs die Modification des Indexes identisch sey in den beiden betrachteten Richtungen. Klar ist, dafs man die Werthe der beiden Unbekannten α und α' aus dieser Gleichung nur dann herleiten kann, wenn man noch eine andere, davon verschiedene Relation hinzufügt; allein man kann diese Hülfsrelation von mehren früher angestellten Versuchen entnehmen, welche mit einer genügend erscheinenden Genauigkeit den Werth des Verhältnisses $\frac{\alpha}{\alpha'}$ geben, und diese zweite Relation, hinzugefügt zu der vorherigen, reicht hin, die Werthe der beiden Unbekannten α und α' zu bestimmen. Folgendes sind die Data, mit welchen man den Werth des Verhältnisses $\alpha : \alpha'$ festsetzen konnte.

Zunächst findet man, wie schon gesagt, in der erwähnten Abhandlung des Hrn. Mitscherlich die Elemente dreier Bestimmungen der hier mit K bezeichneten Gröfse, d. h. der Differenz $\alpha - \alpha'$:

1. Durch Differential-Dickenmessungen an einer zur Axe parallelen und einer zu ihr winkelrechten Platte mittelst des Sphärometers . 0,0000321

2. Durch die mit dem Goniometer gemessenen Veränderungen des stumpfen Rhomboëderwinkels 0,0000326

3. Durch die gleichfalls mit dem Goniometer gemessenen Veränderungen des scharfen Winkels 0,0000358

Mittlerer Werth von $\alpha - \alpha'$ 0,0000335

Ueberdiefs enthält dieselbe Abhandlung noch eine Bestimmung des Coëfficienten α' mittelst des Sphärometers durch Differentialmessungen zwischen Glas und einer der Axe parallelen Kalkspathplatte. Der aus den Angaben dieser Beobachtung hervorgehende Werth ist $\alpha' = -0{,}00000557$.

Diese Zahlen zusammengefafst, führen sämmtliche Bestimmungen des Hrn. Mitscherlich [1]) zu dem Verhältnifs

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5{,}014.$$

1) Es giebt noch eine andere Angabe über die Ausdehnung des Kalkspaths, aber sie scheint zu unsicher zu seyn, als dafs man sie bei diesen Rechnungen zulassen könnte. In der That haben Dulong und Hr. Mitscherlich versucht, die kubische Ausdehnung dieses Körpers dadurch zu bestimmen, dafs sie Stücke desselben in das Quecksilber eines Gewichtsthermometers brachten, und die Volumänderung berechneten nach der durch die Wärme aus diesem Instrument ausgetriebenen Gewichte Quecksilber. Die kubische Ausdehnung für 1° wäre nach diesen Versuchen 0,0000196, während man aus der Gesammtheit der übrigen Messungen von Hrn. Mitscherlich nur 0,0000168 und aus meinen Versuchen nur 0,0000162 findet. Endlich ist nach den in dieser Abhandlung als das Resultat aller bekannten Beobachtungen (mit Ausnahme der vorhergehenden) angenommenen Werthen von α und α' der Coëfficient der kubischen Ausdehnung des Kalkspaths für $1° = 0{,}00001614$.

Es ist zu vermuthen, dafs das mit dem Gewichtsthermometer erhaltene Resultat aus mehren Ursachen ungenau seyn könne, z. B. wegen Unterschied in der Natur der Materie oder wegen einer gewissen Vereinigung ungleich orientirter Krystalle, besonders aber wegen zufälliger Anwesenheit einer kleinen Menge Luft, die sich aus einem Instrumente dieser Art, besonders wenn es einen fremden Körper von unregelmäfsiger Oberfläche einschliefst, immer schwierig in vollständiger Weise austreiben läfst. Da die Ausdehnung der Luft 227 Mal gröfser ist als die

Eine zweite Berechnung dieses Verhältnisses läfst sich aus Beobachtungen ableiten, die im Laufe dieser Untersuchungen unter ganz anderen Umständen gemacht wurden. In der That habe ich durch vergleichende Messungen mit dem Sphärometer an einer Glas- und einer der Axe parallelen Kalksteinplatte einen Werth für die Zusammenziehung erhalten, welche der Krystall winkelrecht gegen die Axe durch die Wärme erfährt. Dieser Werth ist der folgende

$$\alpha' = -0{,}00000531.$$

Entnimmt man andrerseits aus den Beobachtungen der Fransenverschiebung den vorhin gefundenen Werth des Unterschiedes beider Ausdehnungen:

$$\alpha - \alpha' = 0{,}000032123$$

so erhält man mit diesen neuen Elementen einen zweiten Werth des gesuchten Verhältnisses

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5{,}049.$$

Nimmt man das Mittel aus diesen beiden sehr benachbarten Werthen, so hat man, als Endergebnifs aller bisher über diese Gröfse gelieferten Erfahrungsdata

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -5{,}03.$$

Man sieht, der Werth der Ausdehnung längs der Axe ist, sehr nahe fünf Mal so grofs als der der Zusammenziehung winkelrecht auf der Axe. Man kann auch bemerken, dafs, während die beiden Bestimmungen des obigen Verhältnisses genügend mit einander übereinkommen, diefs nicht der Fall ist, mit den Werthen der beiden Coëfficienten selbst, wie sie aus den verschiedenen Versuchen hervorgehen. Diese letzteren Werthe scheinen in der That mit proportionalen Fehlern behaftet zu seyn, die wahrscheinlich von der Unsicherheit der Temperaturmessungen herrühren, und die einen sehr merklichen Einfluſs auf den absoluten

die des Kalkspaths, so sieht man, dafs eine sehr kleine an der Oberfläche der Krystalle haften gebliebene Menge derselben hinreicht, einen beträchtlich zu grofsen Coëfficienten zu verursachen.

Werth dieser beiden Gröfsen haben, ohne das Verhältnifs derselben merklich zu ändern.

Setzt man $\varrho = 5{,}03$, so hat man also

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = -\varrho$$

allein andrerseits hat man auch die obige Gleichung

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha'} = \frac{2n+\lambda\varphi}{2n+\lambda\varphi_1}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen zieht man für die beiden Unbekannten α und α' die Ausdrücke:

$$\alpha = \frac{\lambda\varrho(\varphi-\varphi_1)}{2n(\varrho+1)+\lambda(\varphi+\varrho\varphi_1)}$$

$$\alpha' = -\frac{\lambda(\varphi-\varphi_1)}{2n(\varrho+1)+\lambda(\varphi+\varrho\varphi_1)}$$

Allein da das Glied $\lambda(\varphi-\varrho\varphi_1)$ sehr klein ist gegen das Glied $2n(\varrho+1)$, so können diese beiden Ausdrücke ohne merkliche Fehler auf die einfacheren Formen gebracht werden:

$$\alpha = \frac{\lambda\varrho(\varphi-\varphi_1)}{2n(\varrho+1)}$$

$$\alpha' = -\frac{\lambda(\varphi-\varphi_1)}{2n(\varrho+1)}$$

Es erübrigt nur noch die numerischen Rechnungen auszuführen; man erhält dadurch für die beiden Ausdehnungscoëfficienten des Kalkspaths für 1° die folgenden Werthe, deren Unsicherheit erst bei der 7. Decimalstelle anzufangen scheint

In Richtung der Axe $\alpha = +0{,}000026796$

Winkelrecht zur Axe $\alpha' = -0{,}000005327$.

Mehre der in dieser Arbeit beigebrachten Resultate könnten zu gewissen interessanten Folgerungen in Bezug auf die innere Constitution der Körper führen, indem man die Zahlen, welche die von der Wärme bewirkten Ausdehnungen messen, vergliche mit denen, welche die Natur und Intensität der Modificationen des Lichts bei seinem Durchgang durch erwärmte Körper kennen lehren. Allein diese Betrachtungen würden sich für jetzt nur auf eine gewisse

Anzahl zu vereinzelter Thatsachen stützen, um wohl gesichert zu seyn, und es schien daher besser, diese Art von Studium auf mehre andere durchsichtige Körper, besonders doppelt-brechende Krystalle auszudehnen, und dabei vor allem eins der wichtigsten Elemente bei diesen Untersuchungen, nämlich die Wärme-Ausdehnung der Substanzen, mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, was wie ich hoffe mir gelingen wird.

VIII. *Ueber einige Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse sowie zur Darstellung von Schwefelverbindungen; von Dr. A. Froehde.*

Das unterschwefligsaure Natron findet bekanntlich nicht allein in der Technik zur Darstellung von Farben und zur Lösung mancher Silberverbindungen, sondern auch in der Gewichtsanalyse zur Ausfällung mehrerer Metalle als Schwefelmetalle, zur Lösung des schwefelsauren Kalks, und ganz besonders in der Maafsanalyse zur Bestimmung des Iods, und wie Scheerer[1]) gezeigt hat, auch des Eisens, Chroms, der Manganoxyde, des Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Palladiums, Platins, Goldes, ferner des Chlors, Broms, Cyans, Schwefelwasserstoffs, der Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorsäure usw. eine ausgedehnte Anwendung, sodafs dieses maafsanalytische Reagens sich als das universellste von allen erweist. Aber nicht nur auf nassem, auch auf trocknem Wege kann das unterschwefligsaure Natron zur Aufschliefsung, zur Darstellung von Schwefelverbindungen, zur Vermittelung von Reactionen, zur analytischen Trennung, mit einem Wort in alle den Fällen, wo man eine Mischung von Schwefel und kohlensaurem Alkali anwendet, zweck-

1) Lehrbuch der Chemie Bd. I.

mäfsig benutzt werden, wie nachfolgende Versuche beweisen, von denen ich die über Cyankalium, obgleich nicht die ersten, zunächst beschreibe.

Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Cyanverbindungen beim Erhitzen.

Erhitzt man *Cyankalium* mit unterschwefligsaurem Natron, so schmilzt letzteres so lange, bis es entwässert ist, während ersteres ungelöst bleibt; nach der Entwässerung des unterschwefligsauren Alkalis tritt gegenseitige Einwirkung beider Salze ein, die Masse bräunt sich etwas, der gröfsere Theil des Cyans tritt mit dem Schwefel der unterschwefligen Säure in Verbindung und bildet Schwefelcyannatrium, während anfangs Cyan und zuletzt Schwefel sich verflüchtigt. Man erhält daher nie die ganze Menge des Cyans als Schwefelcyan, die sich noch vermindert, wenn man die Masse an einer Stelle zu stark erhitzt, wodurch sich Schwefelcyan zersetzt; ist die Hitze dagegen zu schwach, so bleibt unterschwefligsaures Alkali unzersetzt. Der regelrechte Vorgang läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

$$2KCy + 4NaO . S_2O_2 = 2NaCyS_2 + 2KO . SO_3 + NaO . SO_3 + NaS.$$

1,505 (1 Aeq.) Cyankalium und 5,733 (2 Aeq.) krystallisirtes unterschwefligsaures Natron gaben 1,243 Schwefelsäure = 1,35 Aeq., annähernd die der Gleichung entsprechende Menge.

Nimmt man weniger unterschwefligsaures Natron als die Gleichung verlangt, so erhält man nicht nur weniger Schwefelcyan, sondern auch weniger schwefelsaure Alkalien.

0,951 Cyankalium (1 Aeq.) und 3,121 (1,72 Aeq.) unterschwefligsaures Natrum lieferten 0,076 Schwefelsäure und 0,588 Schwefelcyannatrium; letzteres ergab noch 0,0275 Kaliumplatinchlorid, welche 0,007 unzersetzten Chlorkaliums entsprechen. Obgleich sich an einer Stelle das gebildete Schwefelcyannatrium schon zersetzte, war die Einwirkung der beiden Salze nicht vollständig, indem aufser

unzersetztem Cyannatrium auch unterschweflige Säure unzersetzt geblieben war. Dafs hierbei nicht alles Cyan als Schwefelcyan gewonnen wird, in diesem Falle nicht ganz $\frac{2}{3}$, ist auch von der Gewinnung des Schwefelcyans durch Erhitzten des Cyankaliums mit Schwefel bekannt.

Das Schwefelcyan wurde, wie in den folgenden Fällen, durch Alkohol ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr auf Eisenchlorid reagirte, die Lösung eingedampft getrocknet und gewogen, hierauf bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und nochmals gewogen. Zur Bestimmung des Kalis wurde das durch Alkohol ausgezogene Schwefelcyannatrium mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eingedampft, die Salzmasse bis zur Zerstörung des Schwefelcyans erhitzt, in Wasser gelöst und im Filtrat das ausgezogene Chlorkalium mit Platinchlorid bestimmt.

Mischt man *Kaliumeisencyanür*, Ferrocyankalium, mit unterschwefligsaurem Natron und erhitzt die Mischung, so tritt nach dem Entwässern Zersetzung ein; die Masse wird schwarz und teigig, es bildet sich Schwefeleisen und Schwefelcyannatrium neben schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium. Bei zu grofsem Zusatz von unterschwefligsaurem Natron verdampft der überschüssige Schwefel oder brennt beim Zutritt der Luft; steigert man die Hitze zu hoch, so zersetzt sich das gebildete Schwefecyannatrium.

Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang:

$$2K_2FeCy_3 + 12NaO.S_2O_2 = 6NaCyS_2 + 4KO.SO_3 + 5NaO.SO_3 + NaS + 2FeS.$$

0,820 Blutlaugensalz (1 Aeq.) und 2,891 krystallisirtes unterschwefligsaures Natron lieferten 0,688 Schwefelcyannatrium (2,2 Aeq.) und 0,579 Schwefelsäure = 3,7 Aeq.

Die erhaltenen Mengen der Zersetzungsprodukte entfernen sich etwas von den berechneten; da es sich aber kaum vermeiden läfst, dafs, wenn man alles unterschwefligsaure Natron bis zur Zersetzung erhitzt etwas Schwefelcyan, zerstört wird, welches reducirend auf die schwefelsauren Salze wirkt, so stehen wohl ganz übereinstimmende Resultate nicht zu erwarten. Ich habe aus diesem Grunde, und weil der

folgende Versuch mit Kaliumeisencyanid gleiche Verhältnisse ergiebt, weitere quantitative Versuche unterlassen. Eine andere einfache rationelle Formelgleichung liefs sich nicht finden. Vorhergehende Versuche hatten ergeben, dafs bei unzureichenden Mengen des Natronsalzes Kohlensäure erhalten wird, da Kalkwasser, welches sich an der Stelle der Schwefelsäure in den bekannten Gewichtsdifferenz-Kohlensäureapparat befand, durch die entweichende, mit Salzsäure freigemachte Kohlensäure zuerst getrübt und durch mehr Kohlensäure wieder klar wurde [1]). Die Kohlensäure rührte offenbar von zersetzter Cyansäure her; denn die mit Wasser ausgezogenen Produkte entwickelten, mit Kalihydrat erwärmt, Ammoniak, welches an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe weifse Nebel bildete. Von Cyansäure war auch das durch Alkohol ausgezogene Schwefelcyankalium nicht frei, indem es mit verdünnter Schwefelsäure schwach brauste und den stechenden Geruch zersetzter Cyansäure entwickelte. Es läfst sich die Bildung der Cyansäure durch folgende Gleichung erklären:

$$2K_2FeCy_3 + 8NaO.S_2O_2 = 4NaCyS_2 + KO.SO_3 + NaO.SO_3 + 2NaO.CyO + NaS.$$

Wenn man Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, so trübt sich die Masse, sobald das unteschwefligsaure Salz schmilzt; es scheidet sich Schwefel aus, schweflige Säure entweicht und die Masse verliert ihre röthliche Farbe durch Bildung von Cyanür. Nachstehende Gleichung macht diesen Vorgang klar:

$$K_3F_2Cy_6 + 2NaO.S_2O_2 = K_2FeCy_3 + Na_2FeCy_3 + KO.SO_3 + S_2 + SO_2.$$

Nach dem Entwässern schwärzt sich die Masse durch Bildung von Schwefeleisen und das Cyan verbindet sich

1) Dieser Geifsler'sche Apparat läfst sich sehr bequem in der angegebenen Weise zum Nachweis der Kohlensäure benutzen, die an Kalk gebunden noch zu weiteren Versuch dienen kann, wenn Trübung und Wiederklarwerden der Kalklösung noch nicht hinreichende Beweiskraft haben sollte.

mit dem Schwefel der unterschwefligen Säure zu Schwefelcyan.

0,693 Kaliumeisencyanid (1 Aeq.) und 3,095 (14 Aeq.) krystallisirtes unterschwefligsaures Natron lieferten 0,916 durch Alkohol ausziehbare Produkte, hauptsächlich Schwefelcyannatrium, welche mit Salzsäure schwach brausten und mithin etwas Cyansäure enthielten, und 0,635 Schwefelsäure. Das mit Alkohol ausgezogene Produkt gab 0,091 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,123 unzersetztem Kaliumeisencyanid. Zieht man dieses von der angewandten Menge ab, so kommen auf 1 Aeq. Kaliumeisencyanid 9,1 Aeq. Schwefelsäure und 5,6 Schwefelcyannatrium, sodafs folgende Gleichung den Verhältnissen entspricht:

$$K_3Fe_2Cy_6 + 14NaO.S_2O_2 = 6NaCyS_2 + 3KO.SO_3 + 6NaO.SO_3 + 2NaS + 2FeS + 3SO_2.$$

Das gebildete Schwefeleisen enthielt nur 57,0 Proc. Eisen, war also nicht Zweifach-Schwefeleisen, sondern nahezu Fe_4S_5, welches nach dem Glühen des Zweifach-Schwefeleisens zurückbleibt.

Berlinerblau (Fe_7Cy_9) und Turnbullsblau (Fe_5Cy_6) mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, zersetzen sich ebenfalls leicht; es entsteht neben schwefelsaurem Alkali, Schwefeleisen und Schwefelcyannatrium, die man beide durch Wasser trennen kann.

Von den übrigen Cyanverbindungen wurden nur noch *Cyansilber*, Ferrocyansilber und Ferrocyankupfer mit unterschwefligsaurem Natron in der Hitze behandelt; wie zu erwarten stand, bildeten sich die entsprechenden Schwefelmetalle und Schwefelcyannatrium neben den Zersetzungsprodukten des unterschwefligsauren Natrons.

Darstellung von Schwefelcyannatrium und Schwefelcyankalium vermittelst unterschwefligsauren Alkalis.

Die leichte Zersetzbarkeit der Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron liefert eine Methode Schwefelcyannatrium darzustellen.

Man nimmt 211 Theile Blutlaugensalz und 744 krystallisirtes unterschwefligsaures Natron oder einfacher auf 1 Theil des ersten Salzes 3,5 des letzteren, entwässert, wobei zugleich vermöge der Capillarität gegenseitige Durchdringung beider Salze bewirkt wird, und erhitzt in einer Porcellanschale bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure, zieht das Schwefelcyan durch heifsen Alkohol aus, indem man die Masse noch teigig aus der Schale bringt oder so lange stehen läfst, bis sie durch Wasseranziehung feucht geworden ist, oder man behandelt die erkaltete Masse mit kochendem Wasser und gewinnt das Schwefelcyan durch Krystallisation.

Zur Darstellung des Schwefelcyankaliums nimmt man auf 184 Theile entwässerten Blutlaugensalzes 570 entwässertes unterschwefligsaures Kali oder einfacher auf 1 Theil des ersteren 3 Theile des letzteren und verfährt wie bei der Darstellung des Schwefelcyannatriums.

Reaction auf Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Natron.

Die leichte Bildung von Schwefelcyan durch Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Cyanverbindungen in der Hitze giebt ferner eine sehr empfindliche Reaction auf Cyan an die Hand, wodurch sich feste lösliche oder unlösliche Cyanverbindungen ebenso scharf erkennen lassen, als Cyanwasserstoffsäure in Flüssigkeiten durch Bildung von Schwefelcyanammonium mittelst Schwefelammoniums nach der trefflichen Liebig'schen Methode.

Zur Nachweisung des Cyans in seinen festen Verbindungen verfährt man am einfachsten und schnellsten in folgender Weise.

Man hält einen, mit einem Oehr versehenen Platindraht in eine Flamme, berührt damit einen kleinen Krystall von unterschwefligsaurem Natron, der ungefähr so grofs ist, wie das Oehr des Drahtes, in der Weise, dafs der Krystall daran haftet, da er zu schmelzen anfängt, und hält so lange über die Flamme, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht. Bringt man nun eine kleine Probe,

um nicht zu sagen ein Stäubchen, der auf Cyan zu prüfenden Substanz auf das entwässerte unterschwefligsaure Natron und erhitzt eine kurze Zeit in der Flamme, bis sich Schwefelcyan gebildet, so entsteht, falls Cyan vorhanden ist, wenn man mit der im Oehr des Platindrahts befindlichen Masse in einige Tropfen Eisenchlorid taucht, um den Draht eine *intensiv blutrothe Färbung*, die sich allmählich über das ganze Eisenchlorid ausbreitet. Selbstverständlich wird der Draht durch Bildung von Schwefelplatin etwas angegriffen; indefs kann man ihn bei einiger Vorsicht lange brauchen, ehe er zerbricht. Verfährt man in dieser Weise, so kann wohl kaum der Fall eintreten, dafs unterschwefligsaures Natron unzersetzt bliebe, und mit Eisenchlorid die bekannte intensiv violette Färbung der unterschwefligen Säure gäbe, aber diefs selbst vorausgesetzt, würde wohl kaum eine Verwechslung möglich seyn, da sich die Lösung bei der Gegenwart von unterschwefliger Säure unter Bildung von Eisenchlorür entfärbt, während blutrothe Färbungen des Eisenchlorids durch Schwefelcyansalze erst nach Zusatz von Wasser verschwinden. Die Reaction kann, wenn man nicht genau verfährt, namentlich bei kleinen Mengen, mifslingen. Wenn man nämlich zu lange erhitzt, verbrennt das gebildete Schwefelcyan mit eigenthümlich rother sprühender Flamme, wie das beim Schwefel und Phosphor bekannt ist; die Flamme unterscheidet sich aber sehr deutlich von der blauen Flamme des brennenden Schwefels. Entfernt man daher, sobald der Schwefel zu brennen anfängt, die Probe von der Flamme, so hat man ein Mifslingen nicht zu befürchten. Selbstverständlich kann man auch nach dieser Methode freie Blausäure nachweisen, indem man mit Natron oder Kali neutralisirt, eindampft, mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt und zu Eisenchlorid bringt.

Will man die Anwendung des Platindrahts vermeiden, so erhitzt man in einem Porcellantiegel oder in einer Proberöhre die auf Cyan zu prüfende Substanz mit der 4fachen Menge entwässerten unterschwefligsauren Natrons bis zur beginnenden Verflüchtigung des Schwefels, löst die

Masse in Wasser und filtrirt von den ungelösten Schwefelmetallen ab. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit, falls man es mit einer Chlorverbindung zu thun hat, blutroth.

Zur Feststellung der Empfindlichkeit und der Tragweite der Reaction wurden kleine Mengen Cyankalium, Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Cyansilber, Ferrocyansilber, Ferrocyankupfer, Berlinerblau, Turnbullsblau im Platinöhr auf die beschriebene Weise geprüft; immer trat, falls die Erhitzung nicht so lange gedauert hatte, dafs das gebildete Schwefelcyan verbrannte, beim Eintauchen des Platindrahts in concentrirtes Eisenchlorid die blutrothe Färbung ein.

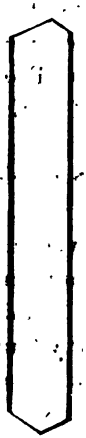
Nach dieser Methode läfst sich, worauf noch besonders hingewiesen seyn mag, *Cyansilber* von Chlor-, Brom-, Iodsilber unterscheiden oder neben ihnen erkennen.

VIII. *Schaumkalk von Lengefeld bei Blankenhain; von E. E. Schmid.*

Die Chaussee von Weimar nach Rudolstadt führt jenseits des Dorfes Lengefeld über eine Höhe hinweg, deren Abdachung nach Süden und Osten eine bemerkbare Kante und darunter eine allmählich sich verflächende Terrasse bildet, wie sie im Allgemeinen an allen den Stellen des thüringer Beckens vorkommen, welche von den unter einer dünnen Decke der untersten Schichten des oberen Muschelkalk ausstreichenden Schichten des mittleren Muschelkalks eingenommen werden. Am oberen steileren Theile dieser Abdachung, südöstlich von Lengefeld, fand ich die Schichten des mittleren Muschelkalks, so wie sie in einer weiten Erdgrube entblöfst waren, eigenthümlich entwickelt. Sie bestanden aus einem sehr weichen Mergel, zwischen dem eine schneeweifse Einlagerung schon aus der Ferne bemerk-

bar war. Die Form der Einlagerung in unregelmäfsigen, vielfach sich zertrümmernden und verkeilenden Zwischen-Schichten erinnerte sofort an Gyps; die Masse derselben gab sich durch ihre faserig-blättrige Absonderung, durch Farbe und Seidenglanz als Schaumkalk zu erkennen.

Rührt man eine möglichst mergelfreie Probe der weifsen Einlagerung in Wasser auf und bringt einen Tropfen des milchig getrübten Wassers unter das Mikroskop, so übersieht man Bruchstücke schmaler Leisten, deren Dicke nicht wahrnehmbar, deren Breite selten über $0^{mm},025$, gewöhnlich viel geringer ist; sie sind vollkommen glattflächig, farblos und durchsichtig. Dazwischen finden sich, besonders wenn die untersuchte Probe von härteren, gelblichen Partien durchzogen war, Rhomboëder von mindestens $0^{mm},025$ Seite; diese sind rauhflächig, gelblich und nur durchscheinend. Nur einmal fiel mir aufserdem ein rhombischer Krystall von der mittleren Gröfse der Rhomboëder auf.



Läfst man eine möglichst reine Probe langsam in Wasser zergehen und schwemmt sie vorsichtig ohne heftiges Schütteln und rasches Umrühren in Wasser auf, so zeigen sich nur die Leisten wie in nebenstehender Figur von oft recht beträchtlicher Länge, begränzt aufser durch die langen Seiten-Kanten durch eine oder zwei schräge End-Kanten. Im Vergleich zu diesen End-Kanten erscheinen die Seiten-Kanten als dunkle Säume, und deuten dadurch eine Abschärfung an. Die Seiten-Kanten verlaufen nicht vollkommen parallel zu einander, sondern neigen sich von der Mitte aus gegen die Enden etwas zusammen, so, dafs die schmälsten Leisten mit einer Spitze endigen. Mitunter glückt es eine Reihe von Leisten, wie in umstehender Figur, auf den Objectträger zu bringen, die mit ihren breiteren Mitten zusammenhängen und an den schmäleren Enden alle drei oben beschriebene Formen zeigen. Bei der Schmalheit der End-Kanten und bei der wenn auch schwachen Krümmung der

Seiten-Kanten ist es schwer, die Winkel zwischen ihnen zu messen und wenn ich dieselben zu 144° und 127° — wie sie bei dem Gyps eigenthümlich sind — angebe, so sind das ungefähre Mittel, von denen die einzelnen mittelst eines Ocular-Goniometers ausgeführten Messungen oft um mehrere Grade abweichen.

Versieht man das Mikroskop mit einer polarisirenden Vorrichtung, so zeigen die Leisten wegen ihrer geringen Dicke aufser Weifs und Schwarz nur Blau und Gelb, selten Roth der ersten Ordnung; jede einzelne Leiste zeigt übrigens über ihre ganze Oberfläche dieselbe Farbe und erweist sich als optisch homogen.

Mittels eines eingerichteten Pyknometers wurde die Dichte einer gröfseren, möglichst reinen Probe zu 2,825 bestimmt.

Zur chemischen Untersuchung wurde eine gröfsere Probe durch Schlämmen von den gröberen rhomboëdrischen Krystallen und vom Mergel möglichst gereinigt.

Das Schlämm-Wasser hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen.

Das abgeschlämmte feine Pulver löste sich in verdünnter Salzsäure rasch unter lebhaftem Aufbrausen bis auf einen sehr geringen thonigen Rückstand. Die Lösung enthielt neben Kalkerde nur Spuren von Talkerde, Eisenoxyd und Thonerde, welche muthmafslich wie der thonige Rückstand aus beigemengtem Mergel herrühren.

Dennoch kann man nicht zweifelhaft seyn, das Mineral als Schaumkalk anzusehen, und ferner diesen Schaumkalk als eine Pseudomorphose des Kalkspaths nach den Formen des Gypses zu deuten. Diese Deutung stimmt mit den geognostischen Verhältnissen gut überein. Der mittlere Muschelkalk des thüringer Beckens enthält hinunter schon an dessen Rand Einlagerungen von Gyps, welche gegen die

Mitte mächtiger werden und in der Mitte selbst mit Anhydrit und Steinsalz verbunden sind.

Der Schaumkalk von Lengefeld ist deshalb nicht ohne Interesse, weil er beweist, dafs nicht aller Schaumkalk die von G. Rose angegebene Dichte, von nahe 3 besitzt, und sich auch sonst wie Aragonit verhält.

IX. *Ueber das gegenseitige Verhältniſs des Gay-Lussac'schen Gesetzes zu dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze;*

von L. Cohen Stuart,
Lehrer an der K. Ingenieur-Akademie zu Delft.

Die Beobachtung der Gase deutet auf einen Gränzzustand hin, bei welchem gewisse einfache Gesetze gelten, denen die sogenannten permanenten Gase schon nahe folgen. Zu diesen Gesetzen für die ideellen Gase gehören:

dafs die Dichtigkeiten, bei gleicher Temperatur, sich verhalten wie die Drucke: Mariotte'sches Gesetz;

dafs der Ausdehnungs-Coëfficient für alle derselbe ist: Gay-Lussac'sches Gesetz;

dafs die Wärme, welche von dem Gase, bei Ausdehnung in unveränderter Temperatur, aufgenommen wird, dem Aequivalente der ausgeübten äufseren Arbeit gleich ist: Mayer'sches Gesetz.

Um die allgemeinen Grundformeln, welche die beiden bekannten Hauptsätze der mechanischen Wärmelehre, (nach Clausius »der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit« und »der Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen«) in ihrer Anwendung auf die Zustands-Veränderungen irgend eines elastischen Körpers, dessen Zustand durch den Werth zweier der drei Gröfsen, Dichte, Spannung und Temperatur, bestimmt wird, ausdrücken, von spe-

cieller Anwendung auf die Theorie der ideellen Gase machen zu können, mufs man von kennzeichnenden Eigenschaften dieser letzteren, welche man durch die Beobachtung für genügend erwiesen halten darf, ausgehen.

Man hat dann immer das vereinigte Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, und zu gleicher Zeit entweder das Mayer'sche Gesetz, oder irgend Eins gewählt, welches bei anderer Ausdrucksweise, im Grunde der Sache, die nämliche Bedeutung hat.

Die Wahl dieses Ausgangspunktes scheint mir zu gleicher Zeit die Folge und die Ursache des Umstandes zu seyn, dafs eine Wahrheit, welche doch auf der Hand liegt, und wohl die Aufmerksamkeit verdient, unbemerkt, oder wenigstens so viel mir bekannt ist, unveröffentlicht geblieben ist.

Jene Wahrheit ist: dafs das Gay-Lussac'sche Gesetz eine nothwendige Folge ist von dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze, und den zwei Hauptsätzen der mechanischen Wärmelehre.

Diese nothwendige Abhängigkeit scheint mir ein merkwürdiges Resultat der mechanischen Wärmelehre zu seyn, und zeigt, dafs man, bei der Anwendung dieser Lehre auf die ideellen Gase, die Definition dieser letzteren von einer überflüssigen Bedingung freimachen kann; nämlich dadurch, dafs man sie blofs auf das Mariotte'sche und das Mayer'sche Gesetz zurückführt. Diese beiden letzteren Gesetze scheinen mir zur Feststellung jener Definition vorzüglich geeignet, und unter allen den Resultaten directer Beobachtung, vielleicht am nächsten und am einfachsten mit dem Wesen der Gase zusammenzuhangen.

Dafs aus dem Mariotte'schen und dem Mayer'schen Gesetze, das Gay-Lussac'sche folgt, liegt, genau genommen, schon in der Formel $C = A(a + t)$, welche Clausius für die allgemeine Carnot'sche Temperatur-Function gefunden hat, wenn sie in Verbindung gestellt wird mit den eigentlichen Praemissen von welchen er ausging. Die folgende Anweisung, welche von der Art, wie die Tem-

peratur gemessen wird, durchaus unabhängig ist, ist jedoch mehr geeignet die Sache in das wahre Licht zu stellen.

Wenn eine gewisse Quantität eines elastischen Körpers der in seiner ganzen Ausdehnung die nämliche Spannung p und Temperatur t hat, ein Volum v einnimmt, so wird die Wärmemenge, welche erfordert wird, damit dieser Körper unter dem äufseren Druck p, eine Volumenänderung dv und eine Temperaturänderung dt erleide, vorgestellt werden können durch:

$$d\varphi = M dv + N dt.$$

Der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre wird dann bekanntlich ausgedrückt durch:

$$dU = d\varphi - Ap\,dv \quad (I)$$

worin dU die Wärme vorstellt, welche zur Temperatur änderung und zur inneren Arbeit angewendet ist, und $\frac{1}{A}$ das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit ist.

Der zweite Hauptsatz wird ausgedrückt durch

$$\frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)}{M} = \frac{1}{C} \quad (II)$$

worin C die bekannte Carnot'sche Temperatur-Function.

Der allgemeine Ausdruck für den Ausdehnungs-Coëffi-

cienten ist $\alpha = \frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)}{v_{t_0}}$, worin $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ der partielle Differential-Quotient, in Bezug auf t, von dem Volumen v, dieses betrachtet als Function von t und p; v_{t_0} ist das Volumen bei der nämlichen Spannung und bei einer willkürlich angenommenen constanten Temperatur t_0. Dieser Ausdehnungscoëfficient mufs also im Allgemeinen als eine Function von t und p betrachtet werden.

Dafs ein Körper dem Mariotte'schen Gesetze folgt, kann ausgedrückt werden durch,

$$pv = T \quad (I)$$

worin T eine Temperatur-Function ist, deren Art noch unbestimmt bleibt. Folgt dieser nämliche Körper auch dem

Mayer'schen Gesetze, so ist überdiefs für $dt = o$, $dq = Ap \cdot dv$, und also

$$M = a \cdot p \quad (2).$$

Aus (1) folgt $\frac{T}{v} = p$, und wenn man in Bezug auf t differentiirt, mit Beachtung von (II) und (2)

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{M}{C} = \frac{Ap}{C}$$

und mit Beachtung von (1)

$$\frac{dT}{T} = A \frac{dt}{C}$$

und

$$T = R \cdot e^{A\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{C}} = R \cdot \Theta \quad (3)$$

worin Θ für $e^{A\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{C}}$ und R für den Werth von T, wenn $t = t_0$, geschrieben ist.

Aus (3) folgt in Verbindung mit (1)

$$pv = R \cdot \Theta$$

also $\left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{R}{p} \cdot \frac{d\Theta}{dt}$, und weil für $t = t_0$ $\Theta = 1$ ist, $v_{t_0} = \frac{R}{p}$ deshalb ist der Ausdehnungscoëfficient

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dv}{dt}\right)}{v_{t_0}} = \frac{d\Theta}{dt} = \frac{A}{C} \cdot e^{A\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{C}} = \frac{A}{C} \cdot \Theta \quad (4).$$

Wie aus der Bedeutung von A, C und Θ erhellt, ist dieser Werth von α gänzlich unabhängig von den besonderen Eigenschaften, welche den Körper, der (1) und (2) entspricht, übrigens unterscheiden. Mit anderen Worten: *für alle Körper, für welche das Mariotte'sche und das Mayer'sche Gesetz gelten, ist der Ausdehnungscoëfficient die nämliche Temperatur-Function.* Nun leuchtet ein, dafs diese letztere gerade die Form ist, worin das Gay-Lussac'sche Gesetz allgemein analytisch ausgedrückt werden mufs,

so lange man keine besondere Annahme in Bezug auf das Maafs der Temperatur macht. Die oben genannte Function ist, so wie die Carnot'sche Function, nothwendig von diesem Maafse abhängig.

Der Werth von α wird aus der Natur der Sache unabhängig von t, und also für alle Körper, welche (1) und (2) entsprechen, (d. h. für alle ideellen Gase, wenn man die vorgestellte Definition annimmt) die *nämliche constante* Gröfse, sobald man, (was bei dem gewöhnlichen Luftthermometer schon annähernd der Fall ist) als das Maafs der Temperatur die Volumenänderung, bei constantem Druck, von *irgend einem* der ideellen Gase insbesondere annimmt. Zu diesem Falle folgt aus $d\Theta = \alpha . dt$ (4), weil für $t = t_0$ $\Theta = 1$ ist, $\Theta = 1 + \alpha (t - t_0)$, so dafs man hat $pv = R(1 + \alpha(t - t_0))$, $C = \frac{A\Theta}{\alpha} = A(\frac{1}{\alpha} + t - t_0)$; und für $t_0 = 0$, $pv = R(1 + \alpha t)$ und $C = A(\frac{1}{\alpha} + t)$, also die bekannten Beziehungen.

Delft, im August 1862.

X. *Bemerkung zu Hrn. Foucault's Messung der Lichtgeschwindigkeit; von F. Place.*

Gleichzeitig mit der von mir ausgesprochenen Vermuthung [1]), das angewandte Mikrometer könne fehlerhaft gewesen seyn, erschien eine Mittheilung des Hrn. Foucault [2]), in der sich am Schlusse das Zugeständnifs: das Mikrometer sey in der That ungenau gewesen, dabei aber auch die Angabe eines Verfahrens findet, durch welches diese Ungenauigkeit unschädlich gemacht zu seyn scheint.

Ich sage »scheint«, denn in Wirklichkeit ist die von mir angedeutete Unsicherheit nicht minder vorhanden. Mag

1) Diese Ann., Bd. 118, S. 635.
2) Diese Ann., Bd. 118, S. 500.

Hr. Foucault die Verschiebung mit dem Mikrometer *messen*, wie ich geglaubt, und wie er anfänglich wirklich gethan, oder mag er sie *constant* halten, indem er den Abstand r veränderlich macht, jedenfalls mufs er ihre Gröfse *kennen*; und da das Sehzeichen das eigentliche Grundmaafs ist, dabei aus einer Verschiebung von $0{,}7^{mm}$ auf eine Länge von fast 300 Millionen Meter geschlossen wird, das zu Messende also über vierhunderttausendmillionen Mal so grofs ist, wie der Maafsstab, so ist klar, dafs man die Verschiebung *sehr genau* kennen mufs.

Weil man nun — wie ich in jener Notiz und in der darin citirten Dissertation angedeutet — die von Hrn. Froment »1 Millimeter« genannte Länge des Sehzeichens, bei allem Respect vor der Geschicklichkeit dieses Künstlers nicht ohne eine eigene, sehr genaue (und ziemlich mühsame) Prüfung auch wirklich als 1 Millimeter ansehen darf, von einer solchen Prüfung aber auch in der letzten Mittheilung des Hrn. Foucault nichts zu finden ist, so kann ich meine Besorgnisse über die Folgen der Ungenauigkeit des zu Grunde gelegten Maafses nicht aufgeben.

XI. *Einfarbiger Regenbogen; beobachtet von Dr. Mohr in Coblenz.*

Am 25. Juni 1863 Abends $8\frac{1}{4}$ Uhr ging die Sonne hinter leichtem Gewölk unter und bildete ein feuriges Abendroth. Ein allgemeiner Regen, der zugleich eintrat, erzeugte einen Regenbogen, der, weil die Sonne im Horizont stand, beinahe ein voller Halbkreis war. Der Regenbogen zeigte aber nur die rothe und sonst keine Spur anderer Farben. Da das erzeugende Licht nicht, wie in der Sonne, gesammelt, sondern sehr breit war, so war auch nur die äufsere Begränzung des Regenbogens scharf, dagegen war der ganze

innere Raum leicht roth gefärbt, von dem Bogen ab an Intensität abnehmend. Der zweite Regenbogen war stellenweise auch sichtbar, ebenfalls nur roth, aber schwächer, und zwischen beiden das bekannte schwarze Band. Wegen der Einfarbigkeit des Lichtes konnte am zweiten Regenbogen die Umkehr der Ordnung nicht wahrgenommen werden.

Ein Regenbogen von dem Licht ein Wolke erzeugt, ist bereits in diesen Annalen (Bd. 53, S. 223) registrirt worden, allein er war farbig von dem weifsen Lichte der Wolke. Von einem einfarbigen Regenbogen fand ich noch keine Angaben. Die Erklärung bietet keine Schwierigkeit dar. Die Erscheinung ist nur merkwürdig, weil sie, wie der Mondregenbogen auf dem Rütli, so lange auf sich warten läfst, ehe sie einmal eintritt.

XII. *Leuchtende Wolken; von J. Schneider in Düsseldorf.*

1. Am Abend des 14. December 1862 wurde in Düsseldorf ein Nordlicht beobachtet, welchem mehre Tage anhaltende starke Stürme mit Platzregen, und am 20. desselben Monats Morgens zwischen 5 und 6 Uhr ein von Hagel begleitetes sehr heftiges Gewitter nachfolgte; erst am Abend des letztgenannten Tages zwischen 5 und 6 Uhr hörte der Sturm gänzlich auf, der Himmel gewann allmählich ein ganz verändertes Ansehen, indem die dunkelen Regenwolken fast völlig verschwanden, und statt ihrer sich dünnes cirrusartiges Gewölk heranzog, durch welches die Sterne meistens gut sichtbar waren. *Dieses Gewölk leuchtete an verschiedenen Stellen mehr oder minder stark mit weifslichem Lichte.* Gegen 9 Uhr hatte sich dasselbe schleier-

artig über den ganzen Himmel verbreitet, und zeigte eine *allgemeine Erleuchtung*, die, stets zunehmend, bis nach Mitternacht anhaltend beobachtet wurde; gegen 3 Uhr Morgens fing das Gewölk an dichter zu werden, die Dunkelheit nahm zu, und es fiel ein sanfter Regen. Beachtenswerth hierbei ist das Auftreten des leuchtenden Gewölkes gleichzeitig mit dem gänzlichen Aufhören des Sturmes, gerade wie am 26. April desselben Jahres [1]), wo gleichfalls mit dem Abzug des Gewitters leuchtende Wölkchen auftraten, die mit den vorgenannten in ihrer Consistenz und der Farbe des Lichtes ganz übereinkamen [2]).

Bei dieser Gelegenheit möge eine ältere hiehergehörige Beobachtung nicht unerwähnt bleiben:

2. Am 2. October 1851, Abends um 8½ Uhr, zeigten sich am nordwestlichen Horizonte von Emmerich zwei rothe Wolkenstreifen von ungleicher Gröfse, während im Norden ein schwacher, verwaschener rother Lichtschein sichtbar war. Zu gleicher Zeit entstand am nordwestlichen Horizonte ein plötzliches Aufleuchten, ganz ähnlich dem Wetterleuchten, welches auf ein entferntes Gewitter um so mehr hinzudeuten schien, als schon während des Tages, bei windigem Wetter, einzelne gewitterartige Wolken erschienen waren. Gleich nach dem Wetterleuchten verschwanden die obengenannten Wolkenstreifen gänzlich, ersteres aber wiederholte sich noch mehrere Male, während der rothe Schein im Norden immer schwächer wurde und endlich gleichfalls verschwand [3]). —

Es hat uns bisher nicht an ausführlichen Beschreibungen des Nordlichts und des Gewitters gefehlt, die hauptsächlich das Prachtvolle der Erscheinungen in ihren ausgebildetsten Formen zur Darstellung bringen, ohne dafs da-

1) Ann. 1862 Bd. CXV, S. 659.

2) Es sind kleine Cumuli von grofser Durchsichtigkeit, die, wenn sie vor den Mond treten, die schönsten Lichtkränze liefern.

3) Aus den benachbarten Orten brachten die öffentlichen Blätter Nachricht und Beschreibung von *Nordlichtern*, welche um dieselbe Zeit gesehen worden waren.

durch die Erkenntnifs der zu Grunde liegenden Ursachen wesentlich gefördert worden wäre. Dagegen hat man die weniger in die Augen fallenden, scheinbar, untergeordneten Phänomene meist unberücksichtigt gelassen, und doch sind es gerade diese nicht weniger charakteristischen Erscheinungen, die einen etwaigen Zusammenhang der beiden Hauptphänomene zu vermitteln, und dadurch zu ihrer gegenseitigen Aufklärung zu führen versprechen dürften. Wenn es z. B. bei der in No. 1 angeführten Beobachtung erlaubt ist, das im Beginne auftretende *Nordlicht*, die darauf folgenden *Stürme* mit intermittirenden *Gufsregen*, das sich ferner daran schliefsende *Gewitter*, und die zuletzt sich zeigenden *leuchtenden Wolken* als verschiedene Phasen eines und desselben Naturvorganges zu betrachten, der seinen ersten Grund in dem Zusammentreffen ungleich warmer Luftströmungen hatte; so wird damit nicht blofs der elektrischen Hypothese vom Polarlicht ein bedeutender Vorschub geleistet, sondern auch ein helleres Licht in den Zusammenhang der Erscheinungen überhaupt gebracht seyn. Was die Beobachtung in No. 2 betrifft, so ist man zweifelhaft, ob man ein Gewitter oder ein Nordlicht, oder Beide zugleich vor sich hat, und eben dieser Umstand scheint auf die nahe Verwandtschaft beider Phänomene zu deuten und zur Entscheidung der Frage, ob das Polarlicht als ein »elektrisches« oder »magnetisches« Gewitter aufzufassen sey, nicht wenig beitragen zu können.

XIII. *Ueber das magnetische Verhalten einiger Cyanverbindungen des Eisens, Nickels und Kobalts.*

Aus einer von ihm angestellten ausführlichen Untersuchung über den genannten Gegenstand zieht Hr. Dr. J. Wiesener, Docent am k. k. polytechn. Institut in Wien, nachstehende Schlüsse.

1. Diejenigen Cyanverbindungen des Fe, Ni und Co, in welchen diese Metalle wie in einem Haloïd- oder gewöhnlichen Salz enthalten sind, verhalten sich *paramagnetisch*.

2. Diejenigen Verbindungen, in welchen das Cyan mit einem der drei genannten Metalle zu einem zusammengesetzten Radikal verbunden erscheint (in welchen also das Fe, Ni und Co nicht direct nachweisbar sind) können sowohl *paramagnetisch* als *diamagnetisch* seyn.

3. Die Verbindungen nach der allgemeinen Formel $Ni\,Cy_2$, Me sind, soweit die bisjetzt gemachten Untersuchungen reichen, *diamagnetisch*.

4. Die Verbindungen von der Zusammensetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure $Fe\,Cy_3$, HH sind *diamagnetisch*, wenn der Wasserstoff durch diamagnetische Metalle vertreten ist, *paramagnetisch* hingegen, wenn der Wasserstoff durch magnetische Metalle ersetzt ist.

5. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Kobaltidcyanverbindungen.

6. Die der Ferridcyanwasserstoffsäure $2(Fe\,Cy_3)$, HHH analog constituirten Verbindungen sind ausnahmslos *paramagnetisch*. (Sitzungsberichte der Wien. Akad. Bd. XLVI, S. 175).

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1863. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIX.

I. *Ueber die elastische Nachwirkung bei der Torsion;* *von Dr. F. Kohlrausch in Göttingen.*

Vor etwa 30 Jahren veröffentlichte Hr. Prof. W. Weber in den Abhandlungen der Göttinger Societät eine Untersuchung, welche auf die Natur der elastischen Körper ein ganz neues Licht warf[1]). Man hatte bis dahin allerdings schon von unvollkommener Elasticität gesprochen, dabei jedoch nur die »bleibenden« Gestaltsveränderungen der Körper beachtet, welche durch Ueberschreitung der Elasticitätsgränze bewirkt werden. Dafs aber durch Ausdehnung, Beugung und Torsion auch temporäre Veränderungen hervorgebracht werden, darauf machte zuert Weber aufmerksam und stellte in der erwähnten Abhandlung ein Gesetz der longitudinalen Veränderungen in einem Coconfaden auf. Die Untersuchung dieses merkwürdigen Vorgangs, der elastischen Nachwirkung, welche bei allen bisher darauf geprüften Körpern beobachtet ist, wurde sehr wenig weitergeführt. Mir sind nur einige Bemerkungen meines verstorbenen Vaters bekannt, nämlich bei Gelegenheit der Untersuchungen mit dem Dellmann'schen Elektrometer über die Gröfse der Fehler, welchen man bei Messungen mit der Torsionswaage ohne die Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung ausgesetzt ist[2]), wobei Versuche an einem

1) G. E. Weber, *de fili bombycini vi elastica. Comm. Soc. Vol. VIII, p.* 45, 1841. — Pogg. Ann. Bd. 34, S. 247. — Auch einzeln abgedruckt, Göttingen 1841.

2) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 353.

Glas- und einem Cocon-Faden angestellt sind, und einige Gedanken über die Analogie zwischen dem elektrischen Rückstand und der elastischen Nachwirkung [1]).

Aber wegen der grofsen Bedeutung des Gegenstandes, in der Praxis für die in vielen Fällen unersetzlichen Messungen mit Hülfe von Elasticitätskräften, in der Theorie sowohl für die gesammte mathematische Behandlung der Bewegungen elastischer Körper, welche, wenn sie die Wirklichkeit wiedergeben will, die Nachwirkung berücksichtigen mufs, als auch für die Kenntnifs der innersten Natur der Körper, wird die Beschäftigung mit demselben nicht unangemessen erscheinen. Da nun an Leichtigkeit der Ausführung und wegen der unmittelbaren Anwendbarkeit der Resultate auf die Correctionen der Torsionswaage die Versuche über Nachwirkung bei der Torsion anderen voranzustehen scheinen, so habe ich zunächst auf diese mein Augenmerk gerichtet und werde mir erlauben im Folgenden einige Beobachtungen wiederzugeben.

I.

Die Messungen sind in dem physikalischen Institute zu Göttingen angestellt, in welchem Hr. Hofrath Weber mir gütigst Raum und die nöthigen Apparate angewiesen hatte. — Der erste Theil der Beobachtungen ist mit Anwendung des Sinus-Elektrometers [2]) ausgeführt, d. h. mit Hülfe der erdmagnetischen Directionskraft ist das Torsionsmoment gemessen. Um Veränderungen der Elasticität des zu prüfenden Körpers zu vermeiden, wählte ich als solchen einen Glasfaden, indem nach allen bisherigen Erfahrungen bei dem Glase keine bleibende Veränderung der Elasticitätsverhältnisse zu fürchten ist; wenigstens keine solche, die sich nicht durch Zerbrechen des Fadens kund gäbe.

In dem obern Rand des Mantels vom Sinus-Elektrometer wurde ein Querstab befestigt, in dessen Mitte Schellack eingeschmolzen war. Ferner wurde in der Stahlnadel

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S. 191 bis 197.
2) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 497.

des Instruments die kleine eingeschraubte Hülse, mit welcher sie bei den elektrischen Versuchen auf einer Spitze ruht, durch ein eingeschraubtes Stückchen Holz ersetzt, an welches ebenfalls Schellack angeschmolzen war. In das letztere und das Schellack am Querstabe wurden die beiden Enden eines Glasfadens eingekittet. Die Magnetnadel hängt also nach Entfernung des festen abstofsenden Armes frei drehbar an dem Glasfaden, und nun mufs zunächst durch Verschiebung des Querstabes ihr Aufhängungspunkt so gedreht werden, dafs bei der Einstellung die magnetische Axe mit dem vorher bestimmten magnetischen Meridian zusammenfällt. In dieser Lage ist dann offenbar der Glasfaden nicht tordirt.

Nun kann man demselben durch Drehung des Conus, mit welchem der obere Theil des Elektrometers in einer festen Säule steckt, eine beliebige Torsion ertheilen. Die Nadel wird sich in der Richtung der Torsion so weit aus dem magnetischen Meridian entfernen, dafs das erdmagnetische Drehungsmoment dem Torsionsmoment gleich ist. Die von mir angewandten Fäden brauchten eine Torsion von etwa 1200 Grad, bis die Nadel in die senkrechte Stellung zum Meridian gebracht wurde, d. h. das Maximum ihres Drehungsmoments ausübte.

Man beobachtet bei dem Sinus-Elektrometer in einem Spiegel der Nadel das Bild einer Marke, welche im Innern des Mantels angebracht ist, indem man durch einen unter der Marke befindlichen Einschnitt des Mantels visirt. Da nun eine jede Ablesung, sowohl die der Ruhelage als jede spätere nur bei dem »Einspielen« der Nadel geschieht, d. h. wenn das Bild der Marke in einem bestimmten bezeichneten Punkt des Spiegels erscheint, so ist klar, dafs die Ablesung nur bei einem Torsionswinkel erfolgen kann, welcher ein ganzes Vielfaches einer Umdrehung ist. Die Zahl dieser Umdrehungen bestimmt sich durch die anfängliche Drehung des Conus. Man folgt, ganz wie bei den elektrischen Versuchen, der Nadel mit dem drehbaren Theil des Instruments, mit welchem der Aufhängungspunkt des Fadens

fest verbunden ist, und notirt die jedesmalige Zeit, zu welcher die Nadel in verschiedenen Stellungen des Instruments einspielt. Also behält der Torsionswinkel bei jeder Versuchsreihe fortwährend dieselbe Gröfse, ein Umstand, welcher eben die Anwendung des Sinus-Elektrometers sehr empfiehlt. Denn da die Nachwirkung von der Gröfse des Torsionswinkels sowie von der Zeit abhängig ist, da man also aufser der letzteren zwei Variable hat, so wird man, um die Verhältnisse zu vereinfachen und dadurch die Auffindung der Gesetze zu erleichtern, gern eine der beiden für jede Versuchsreihe constant nehmen.

Es wird sich zeigen, dafs die Versuche eine ziemlich lange Zeit in Anspruch nehmen können, und daraus folgt die Nothwendigkeit, die Variationen des Erdmagnetismus aus den mit seiner Hülfe gefundenen Resultaten zu eliminiren. Diefs geschah dadurch, dafs die Variationen der Declination an einem mit Dämpfer versehenen Galvanometer mit Fernrohr und Skale abgelesen, und die der Intensität durch die Schwingungsdauer eines aufgehängten Magnets bestimmt wurden. Auf beliebig angenommene mittlere Werthe konnten die, mit dem Sinus-Elektrometer gemachten Beobachtungen dann leicht reducirt werden. Die fortwährende gleichzeitige Beobachtung aller drei Instrumente war für einen einzelnen Beobachter unmöglich und ist, wie man leicht sieht, unnöthig, wenn nur die Schwankungen des Erdmagnetismus ziemlich stetig sind. Man bemerkt diefs an den einzelnen Tagen bald, und es genügt dann, wie auch hier geschehen ist, die Beobachtung der Declination und Intensität von Zeit zu Zeit anzustellen und die zwischenliegenden Werthe unter der Voraussetzung einer gleichmäfsigen Aenderung zu interpoliren.

Ich will noch bemerken, dafs es nöthig war, die Schwingungen, in welche die Nadel des Elektrometers bei der Drehung des Instruments kam, durch einen von aufsen genäherten kleinen Magnet zu beruhigen, wodurch die Zeit (durchschnittlich 1 Minute) erklärt wird, welche bis zur ersten Beobachtung verstrich.

Ich gebe nachfolgend zwei Tabellen, deren Werthe auf die angegebene Weise erhalten sind und die Torsionskraft zweier Glasfäden bei einem Torsionswinkel von 1080° repräsentiren. Die ersten Columnen enthalten die Zeit nach der Mittheilung der Torsion in Minuten, die zweiten das zu dieser Zeit beobachtete Torsionsmoment; als Einheit das Drehungsmoment genommen, welches die Nadel in ihrer senkrechten Stellung zum magnetischen Meridian ausübt.

Die Werthe der dritten Columnen sind nach der Formel

$$x = x_0 + c \cdot e^{-at^m}$$

berechnet, wenn für t die Werthe der ersten Columne und für die Constanten x_0, c, a, m die unter jeder Tabelle angegebenen Gröfsen eingesetzt werden. Die Begründung dieser Formel wird weiter unten folgen.

Tabelle I.

t	x beobachtet	x berechnet	t	x beobachtet	x berechnet
1',25	0,9247	0,9249	25'	0,9154	0,9154
1,92	0,9238	0,9238	26	0,9152	0,9153
2,50	0,9231	0,9230	28	0,9148	0,9150
3,08	0,9225	0,9224	31	0,9147	0,9146
3,92	0,9218	0,9217	33	0,9146	0,9144
4,75	0,9213	0,9211	35	0,9145	0,9142
5,25	0,9211	0,9208	48	0,9141	0,9130
6,07	0,9204	0,9203	50	0,9138	0,9129
7,58	0,9197	0,9196	52	0,9136	0,9127
8,25	0,9195	0,9193	53	0,9134	0,9127
9,67	0,9188	0,9188	110	0,9120	0,9099
10,33	0,9185	0,9185	160	0,9079	0,9086
11	0,9184	0,9183	168	0,9073	0,9084
12	0,9181	0,9180	184	0,9076	0,9081
13	0,9178	0,9178	195	0,9072	0,9079
14	0,9175	0,9175	206	0,9071	0,9077
15	0,9175	0,9173	300	0,9054	0,9063
16	0,9171	0,9170	355	0,9042	0,9058
17	0,9170	0,9168	452	0,9051	0,9050
18	0,9168	0,9166	1310	0,9042	0,9019
19	0,9164	0,9164	1460	0,9024	0,9016
20	0,9162	0,9162	1780	0,8995	0,9011
22	0,9158	0,9159	2760	0,8995	0,9001

$x_0 = 0{,}8970$
$c = 0{,}04054$
$a = 0{,}35272$
$m = 0{,}25$

Tabelle II.

t	x beobachtet	x berechnet	t	x beobachtet	x berechnet
1',33	0,8773	0,8775	61'	0,8622	0,8620
2 ,33	0,8755	0,8757	69	0,8615	0,8614
2 ,93	0,8750	0,8750	75	0,8610	0,8610
3 ,75	0,8739	0,8741	82	0,8606	0,8605
4 ,67	0,8729	0,8733	90	0,8600	0,8600
5 ,58	0,8725	0,8726	97	0,8597	0,8596
6 ,75	0,8718	0,8719	107	0,8588	0,8591
9 ,17	0,8707	0,8707	113	0,8583	0,8588
10 ,25	0,8701	0,8702	124	0,8579	0,8583
12 ,00	0,8694	0,8696	130	0,8577	0,8581
17 ,00	0,8684	0,8681	140	0,8574	0,8577
18 ,17	0,8679	0,8678	197	0,8548	0,8559
20 ,50	0,8674	0,8673	205	0,8548	0,8556
23 ,92	0,8667	0,8665	216	0,8542	0,8554
30 ,0	0,8657	0,8655	446	0,8507	0,8514
42 ,0	0,8644	0,8639	1343	0,8469	0,8457
56 ,5	0,8626	0,8624			

$x_0 = 0{,}8320$
$c = 0{,}05889$
$a = 0{,}24129$
$m = 0{,}25$

Man sieht aus diesen Zahlen zunächst, dafs das Torsionsmoment bei constantem Torsionswinkel durchaus nicht constant bleibt, sondern mit der Zeit beträchtlich abnimmt. Diese Abnahme ist anfangs am bedeutendsten und scheint mit der Zeit sich der Null zu nähern, so dafs der Werth nach sehr grofser Zeit constant wird. Die Gröfse der Aenderung von dem ersten beobachteten Werthe an bis zu dem nach 1300' also fast einem Tage beträgt in Theilen des anfänglichen Werthes 0,022 in der ersten und 0,035 in der zweiten Tabelle. Es folgt also, dafs trotz der gleichen Länge und des ungefähr gleichen Torsions-Coëfficienten die Nachwirkung der beiden Fäden verschieden ist. Die Gröfse der Aenderung ist in beiden Fällen nicht unbeträchtlich, würde wenigstens bei vielen Messungen mit der Torsionswaage die Beobachtungsfehler weit übersteigen. So beträgt die Aenderung vom ersten Werth an in der zweiten Tabelle während 5 Minuten $\frac{1}{2}$ Proc. der ganzen Kraft. Diese Veränderlichkeit ist um so störender für Ver-

suche mit der Drehwaage, als man bei der grofsen Hartnäckigkeit derselben nicht warten kann, bis der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. In I. ist die Abnahme während des zweiten Tages noch deutlich zu bemerken. Dafs die letzte mit der vorletzten Beobachtung nach den Reductionen genau stimmt, halte ich für Zufall.

Zur gröfsern Uebersichtlichkeit ist Tab. II für die ersten zwei Stunden durch die Curve *AA* (Fig. 1 Taf. IV) graphisch dargestellt, indem t als Abscisse, x als Ordinate aufgetragen ist. Für x gelten die rechts stehenden eingeklammerten Zahlen.

Das Coulomb'sche Gesetz sagt, dafs das Torsionsmoment dem Ablenkungswinkel und dem Torsionscoëfficienten proportional ist. Daraus folgt, dafs die beobachtete Abnahme durch die Aenderung einer dieser beiden oder beider Gröfsen hervorgebracht seyn kann. Von vornherein ist diese Frage schwer zu entscheiden, aber es wird gewifs, dafs eine Aenderung des Torsionswinkels stattgefunden hat, wenn man die Torsion aufhebt und die neue Ruhelage beobachtet. Man findet dann wie bekannt, dafs dieselbe sich mehr oder weniger im Sinne der mitgetheilten Torsion geändert hat, je nachdem die letztere von längerer Dauer war [1]), also entsprechend der erfolgten Abnahme des Torsionsmomentes.

II.

Das Sinuselektrometer eignet sich nicht, die Ruhelage nach Aufhebung der Torsion zu beobachten, weil das Einspielen der Nadel nur in der alten Ruhelage geschehen kann. Aber unter einer etwas andern Form kann man Beobachtungen anstellen, von denen ich, weil sie vielleicht einiges theoretische Interesse haben, mehrere wiedergeben will. Die Torsion wurde durch Zurückdrehen des Instrumentes aufgehoben, und nun die Beobachtung ebenso wie früher angestellt. Das Einspielen der Nadel erfolgt nur in der ursprünglichen Ruhelage; da aber die augenblickliche

1) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 394.

Ruhelage eine abweichende ist, so wird in der frühern ein Drehungsmoment ausgeübt, welches durch die Ablenkung der Nadel aus dem magnetischen Meridian gemessen wird. Die folgenden Tabellen werden demnach die Kraft geben, welche zu verschiedenen Zeiten nöthig ist, um den Faden nach der Aufhebung der Torsion in der alten Ruhelage zu erhalten.

Ob übrigens die Abnahme des Torsionsmomentes in den vorigen Tabellen allein von der Aenderung der jedem Zeitpunkt entsprechenden gewissermafsen virtuellen Ruhelage herzuleiten sey, oder ob auch eine Aenderung des Torsionscoëfficienten stattfinde, läfst sich durch diese Versuche nicht entscheiden, weil sowohl die erste Zeit nach dem Mittheilen der Torsion als die nach ihrer Aufhebung für die Beobachtung verloren geht. Es ist aufserdem, wie Weber bemerkt hat, wahrscheinlich, dafs die augenblickliche und die Nachwirkung gar nicht scharf getrennt sind, weil doch factisch die Anderung der Stellung stetig ist. Demnach würde es auch bei einer Vorrichtung, welche die Beobachtung von Anfang an möglich machte, schwer seyn über diese Frage eine Entscheidung zu geben.

Tab. III. und IV. gelten für den ersten Faden und sind erhalten, nachdem zwei verschiedene Torsionen eine ungefähr gleiche Zeit gewirkt hatten, bei III. nämlich eine Torsion von 1080° während 2790′, bei IV. eine von 720° während 2866′. Die Reihen sind nicht vollständig gegeben, sondern nur einzelne zum Theil direct erhaltene, zum Theil als Mittel aus benachbarten Werthen berechnete Gröfsen, die in den beiden Tabellen gleichen Zeiten entsprechen. Wie aus der gezeichneten Curve zu ersehen war, leiden die ganzen Reihen an Beobachtungsfehlern.

Tabelle III und IV.

	Torsionswinkel von 1080°	720°	
t	x	x_1	$\frac{x}{x_1}$
4',33	0,0259	0,0184	1,41
5,77	0,0249	0,0177	1,41
6,97	0,0247	0,0175	1,41
7,97	0,0246	0,0173	1,42
14	0,0221	0,0154	1,44
20	0,0210	0,0149	1,41
30	0,0199	0,0141	1,41
54	0,0178	0,0127	1,40
70	0,0168	0,0121	1,39
140	0,0147	0,0095	1,55
177	0,0141	0,0094	1,50
1570	0,0067	0,0045	1,49

Die letzte Columne giebt das Verhältnifs der Werthe aus der zweiten und dritten. Man sieht, dafs dasselbe sich nicht weit von einem Mittelwerth entfernt. Das Mittel aus allen ist 1,437, während das Verhältnifs der Torsionen, welche mitgetheilt gewesen waren, 1,5 ist. Nimmt man hinzu, dafs die Torsion bei dem zweiten Versuch etwas länger gedauert hat, als bei dem ersten, so sieht man, dafs in unserm Falle dafs Verhältnifs der zu gleichen Zeiten in der alten Ruhelage noch ausgeübten Kräfte dem Verhältnisse der mitgetheilten Torsionen nahe gleich seyn würde, wenn die letzteren gleiche Zeit gedauert hätten. Es wäre gewagt, aus diesem einzigen Versuch auf ein allgemeines Gesetz schliefsen zu wollen, doch scheint dasselbe in der angedeuteten Weise nicht unmöglich.

Es mag noch bemerkt werden, dafs die schliefsliche Ruhelage nach diesen Versuchen wo eine Torsion von 3 und eine von 2 ganzen Umdrehungen jede fast zwei Tage gewirkt hatten, mit der ursprünglichen so gut als genau wieder zusammenfiel, so dafs der kurze Glasfaden wenigstens bis zu einer so bedeutenden Torsion als vollkommen elastisch zu betrachten ist.

Aufser diesen Versuchen, wo verschiedene Torsionen

eine gleiche Zeit gewirkt hatten, mögen noch einige andere folgen, wo der Torsionswinkel gleich, die Dauer der Wirkung aber verschieden gewesen war. Sie sind an dem zweiten Glasfaden angestellt und zwar nach einer Torsion von 1080° und von 10, 20, 40 und 1380 Minuten Dauer. Von den Tabellen gilt das nämliche wie von I und II, nur ist x_0 überall gleich Null zu setzen.

Tabelle V.

t	x beobachtet	x berechnet
1',08	0,0285	0,0287
1,75	0,0267	0,0271
2,75	0,0244	0,0254
3,83	0,0235	0,0242
5,25	0,0225	0,0230
6,50	0,0219	0,0221
9,25	0,0205	0,0207
11,00	0,0198	0,0200
12,50	0,0192	0,0195
15,00	0,0187	0,0187
18,67	0,0182	0,0178
21,17	0,0176	0,0173
24,17	0,0171	0,0167
27,50	0,0165	0,0162
31,67	0,0159	0,0156
37,0	0,0154	0,0149
41,5	0,0149	0,0145
51,0	0,0138	0,0136
56,5	0,0131	0,0132
66	0,0130	0,0126
70	0,0125	0,0123
82	0,0118	0,0117
107	0,0103	0,0106
117	0,0100	0,0103
198	0,0077	0,0084
207	0,0076	0,0082
282	0,0065	0,0071
480	0,0046	0,0055
610	0,0039	0,0048
1450	0,0020	0,0028
1780	0,0016	0,0024
1840	0,0013	0,0024
3150	0,0006	0,0015

$c = 0{,}04551$
$a = 0{,}45204$
$m = 0{,}25$

Tabelle VI.

t	x beobachtet	x berechnet
1,08	0,0124	0,0139
2,00	0,0107	0,0116
2,92	0,0100	0,0102
4,08	0,0090	0,0090
5,25	0,0079	0,0081
6,92	0,0074	0,0072
7,92	0,0069	0,0068
8,67	0,0065	0,0065
11,25	0,0060	0,0058
12,25	0,0057	0,0055
14,0	0,0052	0,0051
15,5	0,0050	0,0049
18,5	0,0045	0,0044
21,0	0,0040	0,0041
30,0	0,0034	0,0033
32,5	0,0030	0,0031
37	0,0030	0,0029
40	0,0027	0,0027
44	0,0024	0,0026
54	0,0020	0,0022
60	0,0020	0,0020
72	0,0020	0,0018
93	0,0015	0,0014
120	0,0009	0,0012
140	0,0007	0,0010

$c = 0{,}04225$
$a = 1{,}0886$
$m = 0{,}25$

Tabelle VII.

t	x beobachtet	x berechnet
1',83	0,0108	0,0109
2 ,17	0,0093	0,0092
2 ,83	0,0085	0,0083
3 ,50	0,0077	0,0076
4 ,75	0,0068	0,0066
6 ,0	0,0062	0,0059
6 ,83	0,0056	0,0055
7 ,50	0,0054	0,0053
9 ,33	0,0047	0,0047
10 ,17	0,0047	0,0044
13 ,50	0,0037	0,0038
15 ,00	0,0036	0,0036
19 ,00	0,0029	0,0031
23 ,00	0,0023	0,0027
29 ,50	0,0021	0,0023
35 ,00	0,0018	0,0020
41 ,75	0,0016	0,0017
54	0,0015	0,0014
70	0,0011	0,0011

$c = 0{,}04178$
$a = 1{,}2497$
$m = 0{,}25$

Tabelle VIII.

t	x beobachtet	x berechnet
0',95	0,0084	0,0089
1 ,83	0,0070	0,0071
2 ,38	0,0061	0,0064
3 ,50	0,0056	0,0054
4 ,00	0,0052	0,0051
4 ,96	0,0047	0,0046
5 ,83	0,0042	0,0042
8 ,67	0,0038	0,0034
9 ,50	0,0032	0,0033
11 ,00	0,0029	0,0030
12 ,50	0,0026	0,0028
13 ,50	0,0023	0,0026
16 ,75	0,0022	0,0023
25	0,0016	0,0017
38	0,0015	0,0013

$c = 0{,}03240$
$a = 1{,}3086$
$m = 0{,}25$

Wie zu erwarten war, erfolgt auch hier die Aenderung im Anfang rasch, später immer langsamer, und sowohl die Zeit, welche bis zum Verschwinden der Ablenkung verstreicht, als die Ablenkung selbst ist um so gröfser, je länger die Torsion gedauert hat. In Tab. V, ist nach Verlauf eines Tages der beobachtete Winkel der Nadel mit dem Meridian noch 7 Minuten grofs; diese Abweichung kann also nicht aus einem Beobachtungsfehler entspringen. Wenn die Torsion von 3 ganzen Umdrehungen einen Tag lang gedauert hat, dann aber der Faden in seine alte Ruhelage zurückgeführt und während eines Tages mit Gewalt darin festgehalten ist, so ist also der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht, sondern die Bewegung der Molecüle nach ihrer alten Ruhelage dauert noch fort.

Nimmt man für die Ordinate x (Fig. 1 Taf. IV.) die rechtsstehenden Zahlen, so wird Tabelle V. durch die Curve BB dargestellt.

Fragen wir, welchem Torsionswinkel die Drehungsmomente entsprechen, unter der Voraussetzung, dafs der Torsionscoëfficient sich nicht ändere, so können wir letztern leicht daraus finden, dafs einem Torsionswinkel $= 1080°$ das Drehungsmoment 0,877 (Tab. II.) entspricht. Es ergiebt sich dann, dafs zu der Kraft $= 1$ ein Torsionswinkel von 1230° gehört. Dem anfänglichen Drehungsmoment $= 0{,}0285$ in Tab. V. entspricht also ein Torsionswinkel von 35°, d. h. die augenblickliche Ruhelage differirte unter der gemachten Voraussetzung von der alten um 35°.

In der Tabelle II betrug die Abnahme des Torsionsmomentes von der ersten bis zur letzten Beobachtung 0,0304. Tab. V. ist nach Tab. II. erhalten, indem die Torsion aufgehoben wurde, und man kann bemerken, dafs das nach der ersten Minute noch vorhandene Drehungsmoment 0,0285 in V. dem ebenfalls von Minute 1 an gerechneten Verluste in II. nahe gleich ist. Dasselbe sieht man in Tab. I. u. III., welche wie die vorigen beiden zusammengehören.

Es ist noch übrig, über die Glasfäden selbst einiges zu sagen. Es wurden aus einem Büschel von Fäden diejenigen gewählt, bei denen die Abweichung des Querschnitts von der kreisförmigen Gestalt möglichst gering war. Die Länge betrug etwa 35^{mm}; sie konnte wegen der Höhe des Elektrometer-Mantels nicht gröfser genommen werden. Es leuchtet übrigens ein, dafs die Länge unwesentlich ist. Denn unter der Voraussetzung der Homogeneität und eines constanten Querschnitts wird eine bestimmte Torsion sich offenbar über einen cylinderförmigen Faden gleichmäfsig vertheilen und in allen Theilen dieselbe moleculare Veränderung hervorbringen wie die $n$malige Torsion bei einem Faden von $n$facher Länge. Also wird auch die Nachwirkung in den einzelnen Elementen beider Fäden gleich seyn. Behält man dabei im Auge, dafs das Torsionsmoment nur von der Beschaffenheit des letzten Elements abhängt, so mufs man schliefsen, dafs in allen angeführten Versuchen dieselben Zahlen erhalten wären, wenn je einem gleichen Draht von $n$facher Länge die $n$fache Torsion mitgetheilt wäre.

Der Querschnitt der Fäden berechnet sich aus Gewicht, Länge und dem specifischen Gewicht des Glases ungefähr = 0,0029 Quadratmillimeter.

III.

Es liegt nach den Versuchen der Wunsch nahe, dieselben durch Gesetze darzustellen, und da in der schon öfter erwähnten Abhandlung von Weber ein solches Gesetz vorliegt, dessen Uebereinstimmung mit der dort gegebenen Beobachtung nichts zu wünschen übrig läfst, so ist der Versuch zu machen, dasselbe auch hier anzuwenden.

Halten wir uns zunächst an die bequeme Formel, welche die Curve für die Nachwirkung als gleichseitige Hyperbel betrachtet

$$x = a + \frac{b}{c+t}$$

so finden wir, dafs dieselbe in einzelnen Tabellen (VI, VII und VIII) eine sehr gute Uebereinstimmung giebt, in andern aber durchaus nicht anzuwenden ist. Eine practische Anwendung ist aber vielleicht möglich, denn die ersten Theile der Tab. I. und II. lassen sich ziemlich genau durch sie darstellen, wenn man die Constanten entsprechend bestimmt.

Dauert also eine Versuchsreihe mit der Drehwaage nicht zu lange, und ist die Aenderung des Torsionswinkels nicht bedeutend, so wird man, wenn die Constanten a, b und c bekannt sind, die Nachwirkung für verschiedene Augenblicke berechnen können. Die Constanten müssen freilich für den angewandten Aufhängungsfaden, wenn sich nicht bestimmte Gesetze für sie herausstellen, durch Beobachtung bei verschiedenen Torsionswinkeln und durch Interpolation für die zwischenliegenden Werthe gefunden werden: eine allerdings beschwerliche, aber bei feinen Messungen von etwas längerer Dauer, wie es scheint, nicht zu umgehende Arbeit.

Suchen wir in der andern von Weber gegebenen Formel $x = a + \frac{b}{(c+t)^n}$ die Constanten passend zu bestimmen,

so ergiebt sich, dafs auch ihre Anwendung nicht überall möglich ist. Wenigstens gelang mir eine genügende Bestimmung der Constanten für Tab. V, wo $a = o$ ist, nicht, und auch für Tabelle I. und II., wo die Gröfse a durch die endlichen Werthe des Torsionsmoments näherungsweise gegeben ist, konnten die andern Constanten nicht so gefunden werden, dafs die Berechnung gut mit der Beobachtung stimmte.

Es wird daher, um einen Ausdruck für die Gesetze der Nachwirkung bei der Torsion zu finden, welcher alle beobachteten Fälle umfafst, von andern Voraussetzungen ausgegangen werden müssen.

Als Grundlage nehmen wir natürlich an, dafs der betrachtete Körper vollkommen elastisch sey, d. h. dafs für bestimmte äufsere auf ihn wirkende Kräfte nur eine einzige Lage der Molecüle existirt, in welcher die auf jedes von ihnen ausgeübten Kräfte sich gegenseitig aufheben. Ist also einem Faden eine Torsion mitgetheilt, und Gleichgewicht eingetreten, so sind die Molecüle in einer bestimmten gegenseitigen Lage, und die aus derselben entspringenden Molecularkräfte halten irgend einem Drehungsmoment das Gleichgewicht. Wird nun die Torsion des Fadens geändert, so ist für das Gleichgewicht eine bestimmte andere Stellung der Molecüle nöthig, der ein anderes Drehungsmoment entspricht. Um in diese Lage zu gelangen, müssen die Molecüle sich bewegen. Wir nehmen aber an, dafs ein Theil dieser Bewegung wegen irgend eines molecularen Widerstandes nur langsam vor sich gehe. Unter dieser Voraussetzung wird zu einer gewissen Zeit t nach Veränderung der Torsion noch ein gewisser Abstand z der Molecüle von der Gleichgewichtslage vorhanden seyn, (worunter jedoch nicht der Linear-Abstand zu verstehen ist, sondern irgend eine Verschiedenheit der augenblicklichen Lage von der des Gleichgewichts).

Daraus resultirt eine Kraft y, welche die Molecüle in die Gleichgewichtslage treibt. Direct können wir diese Kraft nicht beobachten, aber sie äufsert sich wegen des Wider-

standes der Molecüle als ein Torsionsmoment x, welches zu dem in der endlichen Gleichgewichtslage ausgeübten hinzukommt. x wird also eine Function von y seyn.

$$x = f(y)$$

Entwickeln wir diese Function nach der Maclaurin'schen Reihe, so wird

$$x = f(0) + y.f'(0) + \frac{y^2}{1.2} f''(0) + \ldots$$

Nehmen wir nun an, dafs die Function x stetig sey, und dafs die anfängliche Bewegung der Molecüle sehr grofs gegen die spätere sey, — was ja den wirklichen Vorgängen entspricht — so wird zu jeder Zeit, wo wir beobachten, der Abstand von der Gleichgewichtslage, also auch die Kraft y sehr klein seyn, so dafs man wenigstens den Versuch machen wird, mit der ersten Potenz in der Entwicklung von x auszukommen. Bemerkt man ferner, dafs $f(0) = 0$, weil eben für $y = 0$ überall Gleichgewicht herrscht, so hat man

$$x = y.f'(0) = my.$$

Ebenso erhält man unter der Voraussetzung, dafs y eine stetige Function von dem Abstande z sey, und beide als sehr klein betrachtet werden können,

$$y = nz$$

so dafs $$x = mnz = hz$$

also $$\frac{dx}{dz} = h.$$

Der Abstand z nimmt ab, und die Geschwindigkeit dieser Abnahme werde der Kraft y proportional gesetzt, aber irgend einem Widerstand W umgekehrt proportional; so bekommt man

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{p.y}{W} = \frac{p}{m}\,\frac{x}{W}.$$

Wir suchen jedoch das, was wir unmittelbar beobachten, das Torsionsmoment, und erhalten, weil

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dz}\,\frac{dz}{dt} = h\,\frac{dz}{dt}$$

als Differentialgleichung für dasselbe

$$-\frac{dx}{dt} = b.\frac{x}{W}.$$

Für W müssen, damit die Gleichung integrirt werden kann, Hypothesen gemacht werden. Betrachten wir W als eine Function von x, so kommen wir auf die Gleichung, welche Weber angewandt hat, sobald wir für W eine Potenz von x setzen. Wie schon gesagt, genügte diese Gleichung nicht allen Versuchen, deshalb betrachten wir einmal W als einer Function von t proportional, z. B. einer Potenz; dann wird die Differential-Gleichung

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{g.x}{t^n}.$$

Deren Integration ergiebt:

$$x = c.e^{-at^m}$$

Diefs ist der vermöge der Nachwirkung hinzukommende Theil des Drehungsmoments. Ist dasselbe im endlichen Zustand des Gleichgewichts $= x_0$, so erhalten wir als das Drehungsmoment in jedem Augenblicke t

$$x = x_0 + c.e^{-at^m}$$

Durch ganz ähnliche Betrachtungen ist von meinem Vater dieselbe Formel für den elektrischen Rückstand abgeleitet [1]) und brauchbar befunden, und darauf hingewiesen, wie vielleicht die elastische Nachwirkung in einer nahen Beziehung zu dieser elektrischen Erscheinung stehe. Es ist vielleicht von Interesse, dafs, wie man aus der Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Werthe in den vorigen Tabellen sieht, wirklich dieselbe Formel auf beide Erscheinungen anwendbar ist. — Die Entwicklung ist freilich nicht streng, sondern beruht auf mehreren Hypothesen, von denen die über den Widerstand die unsicherste ist.

Denselben unmittelbar als Function der Zeit zu betrachten, welche seit der Veränderung der Torsion verflossen ist, würde nur dann einen Sinn haben, wenn man annähme, dafs dieser Widerstand eine Eigenschaft des Molecüls sey, welche durch die Veränderung der Torsion modificirt würde.

1) Pogg. Ann. Bd. 91 S. 191, 197.

Will man eine solche Eigenschaft, von der es schwer ist, sich irgend eine Vorstellung zu machen, nicht annehmen, so ist man genöthigt, die Abhängigkeit von der Zeit als mittelbar zu betrachten, z. B. den Widerstand als Function von der gegenseitigen Lage der Molecüle, und da diese von der Zeit abhängt, als Function der letztern anzusehen.

Dafs die Hypothese, die Aenderung sey blofs von dem Abstande der Molecüle von der Gleichgewichtslage abhängig, nicht überall anzuwenden ist, wenigstens nicht so, dafs die Form dieser Abhängigkeit eine Eigenschaft des Körpers, also für denselben Faden dieselbe sey, sieht man aus der Vergleichung von Tab. V. und VI., welche für denselben Draht gelten. In V. entspricht nämlich der Zeit von 70 Minuten derselbe Werth wie in VI. der von 1'. Die folgenden Theile der Curven fallen aber nichts desto weniger gar nicht zusammen, sondern um auf den gleichen Werth 0,002 zu gelangen, braucht Tab. VI. etwa eine Stunde, Tab. V. aber einen Tag. Dieser Umstand würde übrigens die Möglichkeit nicht ausschliefsen, die Aenderung in jeder Versuchsreihe als Function des Abstandes anzunehmen, wenn man nur die Form dieser Function von der Zeit abhängig seyn läfst, während welcher der frühere Zustand gedauert hat.

Nur scheint es, dafs damit ein Hauptvorzug der Hypothese wegfalle, welche nun nicht mehr den Zusammenhang zwischen der Bewegung der Molecüle und dem Abstand der letztern von der Gleichgewichtslage als eine Eigenschaft des Körpers betrachtet. Ist ferner die Geschwindigkeit der Aenderung nach Aufhebung der Torsion von der Zeit abhängig, während welcher die letztere gewirkt hat, und nicht nur von der Gröfse des Abstandes der Molecüle, so liegt es nahe, anzunehmen, dafs auch die Aenderung während der Wirkung der Torsion von dieser Zeit abhänge. Uebrigens liefsen sich die Constanten für die erstere Formel, z. B. für Tab. V., auch dann nicht passend bestimmen, wenn man die Bestimmung ganz unabhängig von den anderen Curven versuchte.

Ich habe demnach nur die zweite Formel der Berechnung zu Grunde gelegt. Bei mehren Curven ergab sich für den Exponenten m eine Gröfse nahe $= \frac{1}{4}$, so dafs ich diese Annahme für die andern ohne weiteres machte. Es wäre möglich, dafs andere Exponenten manche Curven etwas genauer wiedergäben, aber man sieht, dafs die Abweichungen auch so nicht sehr grofs sind. Auch bei der Bestimmung der Constanten für die elektrische Rückstandsbildung hat sich der Exponent der Zeit für alle Versuche constant ergeben [1]).

Stellen wir im Folgenden die verschiedenen Constanten der vier letzten Tabellen zusammen, so bekommen wir

$$m = 0{,}25$$

Dauer der Torsion	c	a
1380′	0,04551	0,45204
40′	0,04225	1,0886
20′	0,04178	1,2497
10′	0,03240	1,3086.

Es ist aber, wie man bei der Integration der Formel

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{gx}{t^n} \text{ (S. 352) sieht,}$$

$$n = 1 - m$$

$$g = m.a$$

c ist die Integrationsconstante und bedeutet das berechnete Torsionsmoment zur Zeit 0. Wir haben gefunden, dafs m, also auch n für alle Versuche constant ist; c wächst, wie zu erwarten war, mit der Dauer der Torsion; a aber nimmt im Gegentheil ab. Je länger die Torsion gedauert hat, desto gröfser ist der anfängliche Abstand von der Ruhelage, desto langsamer verschwindet er.

Ich will diese Stelle, wo über die Anwendbarkeit der aufgestellten Formel auf unsere Versuche gehandelt ist, gleich benutzen, um über die mangelhafte Uebereinstimmung zu sprechen, welche die Rechnung bei der Anwendung auf die Weber'schen Versuchsreihen ausweist [2]). Ich

1) Pogg. Ann. Bd. 91, S. 199.

2) Vgl. Pogg. Ann. Bd. 91, S. 197. Anm.

meine nämlich, obwohl einerseits die Möglichkeit da ist, dafs die Uebereinstimmung in den oben gegebenen Resultaten eine zufällige sey, oder wenigstens dafs die Verallgemeinerung der Formel sich nur auf die Torsion erstrecken werde, dafs anderseits durch Webers Beobachtungen die Anwendbarkeit auf longitudinale Veränderungen nicht abgeschnitten ist.

In Weber's Versuchen nämlich ist keine der Gröfsen constant, sondern die Aenderung der Spannung der Aenderung der Verlängerung proportional. Weber beweist die Anwendbarkeit seiner Formel, wenn sie für den Fall constanter Spannung richtig ist, auch für diese Verhältnisse; etwas anders aber steht es mit unserer Formel. Denn betrachten wir den unter der Form $k.t^m$ eingeführten Widerstand als Function von der Lage der Molecüle, so leuchtet ein, dafs diese Lage sich auf andere Weise verändern wird bei constanter als bei veränderlicher Spannung, dafs also die Form $k.t^m$ wohl im erstern Falle richtig seyn kann, ohne mit Nothwendigkeit für den letztern zu folgen. Es ist demnach möglich, dafs Beobachtungen mit constanter Spannung, welche bisher nicht vorliegen, die Formel anwenden lassen.

IV.

Während im Vorhergehenden die Abnahme der Torsionskraft bei constantem Torsionswinkel gemessen wurde, wählte ich, um auch die umgekehrten Verhältnisse zu haben, den einfachsten und für die Praxis wichtigsten Fall mit der constanten Kraft $= 0$; d. h. ein Faden wurde in einer beliebigen Torsion eine Zeit lang gehalten, dann diese Torsion aufgehoben, und die Ruhelage des Fadens zu verschiedenen Zeiten bestimmt.

Als Waagebalken diente jetzt natürlich ein unmagnetischer Körper, ein Gewicht, welches einen Spiegel trug. Die Ablesung wurde mit Fernrohr und Skale gemacht.

Um nach Aufhebung der Torsion die Beruhigung zu erzielen, welche früher mit einem kleinen Magnet erreicht

werden konnte, tauchte das Gewicht zum Theil in ein Gefäfs mit Oel. Der Apparat befand sich zur möglichsten Vermeidung von Luftströmungen unter einem Kasten, welcher eine mit einem Spiegelglase verschlossene Oeffnung hatte, wodurch beobachtet wurde, und das Ganze stand auf einem starken Stativ, welches seinerseits auf einer fundirten Platte ruhte.

Der zu untersuchende Draht war oben mit Schellack an den Arm eines metallenen Stativs angekittet und auf dieselbe Weise unten an das Gewicht. Das letztere konnte mittels eines horizontalen Arms, welchen es trug, hinter einem Hebelarm so gehalten werden, dafs die Ablenkung etwa 90° betrug. Wenn man den Hebel auslöste, so kehrte der Draht in die Ruhelage zurück und wurde nun beobachtet.

Da sich fand, dafs der bei den vorigen Versuchen benutzte Glasfaden bei einiger Länge das Gewicht zu langsam im Oele bewegte, mir aber kein stärkerer Glasfaden zu Gebote stand, so wählte ich einen hart gezogenen Messingdraht. Die Länge desselben betrug 131^{mm} der Querschnitt etwa 0,011^{mm}. Die Zeit, welche nach dem Auslösen nöthig war, um die anfänglichen kleinen Schwingungen durch das Oel vollständig zu beruhigen, betrug durchschnittlich $\frac{3}{4}$ Minute.

Es war nun zwar die Vorsicht gebraucht, welche Weber angiebt, den Draht vor den Versuchen in der Richtung der Ablenkung um einen bedeutend gröfseren Winkel als 90° zu drehen, um gewissermafsen die Elasticitätsgränze zu erweitern, aber dennoch stellte sich nach den Versuchen selten die frühere Ruhelage wieder vollständig her. Ueberhaupt mufs ich bemerken, dafs die Ruhelage mit der Zeit manchen kleinen Schwankungen unterworfen war, ohne dafs sich ein äufserer Einflufs bemerken liefs, so dafs die Beobachtungen nur einen beschränkten Werth haben.

Andererseits aber fand sich auch, dafs äufsere Einwirkungen z. B. Klopfen an dem Stativ, worauf der Apparat stand, Vorbeifahren von Wagen, trotz der festen Aufstel-

lung des Apparats einen Einfluſs auf die Ruhelage hatten; und merkwürdiger Weise zeigten sich dabei Erscheinungen, welche mit der elastischen Nachwirkung groſse Aehnlichkeit haben. Wenn nämlich die Ruhelage durch fortwährendes Klopfen in einem bestimmten Sinn geändert war, so bewegte sie sich nach Aufhören des Klopfens ganz langsam und regelmäſsig zurück, und zwar zuerst rascher dann langsamer.

Um einige Versuche anzuführen, stand das Fadenkreuz auf 816, Klopfen brachte es auf 858, die Ruhelage ging aber allmählich wieder zurück, so daſs sie im Verlauf eines Tages auf 821 fiel. Abermaliges ziemlich starkes Klopfen verursachte die Einstellung auf 875; nach 12 Stunden aber war die Rückbewegung auf 828 erfolgt.

Nun trat der merkwürdige Umstand ein, daſs der Draht nur einmal in Schwingung versetzt zu werden brauchte, damit die Ruhelage sich wieder auf 712, fast genau die Einstellung vor den ersten hierher gehörigen Versuchen begab. — Eine etwaige Reibung im Oele kann diese Erscheinungen nicht veranlaſst haben, weil sie so regelmäſsig verliefen, und die Aenderung stets nach derselben Seite stattfand. Auch habe ich die Versuche öfters wiederholt.

Ich führe diese Erscheinungen deswegen an, um zu zeigen, daſs die Torsionskraft von Metalldrähten nur mit groſser Vorsicht zu Messungen benutzt werden kann. Bei den früheren Versuchen mit dem Glasfaden habe ich übrigens die Unregelmäſsigkeiten nicht bemerkt; freilich war die Beobachtung mit Spiegel und Skale auch ungemein empfindlicher als mit dem Elektrometer, indem der Skalentheil nahe den Werth von 0,85 Minuten hatte, und die Ablesung bis auf ein Zehntel der letzteren verbürgt werden kann.

Gehen wir zu den Beobachtungen selbst über, so leuchtet ein, daſs es bei dieser Genauigkeit nicht sowohl darauf ankam, eine groſse Ablenkung von der früheren Ruhelage zu erzielen, als die Fehler, die aus den erwähnten Unregelmäſsigkeiten entspringen, zu vermeiden. Daher wurde der Torsionswinkel nur 90 Grad groſs genommen, um die Ela-

sticitätsgränze nicht zu überschreiten, und auch dann noch ergab sich eine Versuchsreihe nur brauchbar, wenn die Dauer der Torsion klein gewesen war, weil die Nachwirkung in anderen Fällen sich so weit hinzog, dafs regelmäfsig Störungen dazwischen traten, und die endliche Ruhelage von der früheren beträchtlich abwich.

Ich gebe daher nur zwei Reihen wieder, welche nach einer Dauer der Torsion von 1 resp. 2 Minuten erhalten wurden.

V.

Man kann, um eine Formel für diese Erscheinungen, welche in den folgenden Tafeln wiedergegeben werden sollen, zu finden, dieselben Betrachtungen anstellen wie früher, wenn man nur berücksichtigt, dafs hier nicht das Torsionsmoment, sondern der Ablenkungswinkel aus der Gleichgewichtslage ohne eine äufsere Kraft gemessen wird. Da dieser auch eine Function des Abstands der Molecüle von ihrer Gleichgewichtslage ist, so haben die obigen Schlüsse hier dieselbe Geltung wie dort.

Was nun die Anwendbarkeit der aus den verschiedenen Hypothesen über den Widerstand entstehenden Gesetze betrifft, so bemerke ich, dafs sowohl die von Weber angewandte, als die im Vorhergehenden gebrauchte Formel stimmende Resultate giebt, und zwar so, dafs sie für den ersten Theil kaum besser zu erwarten wären. Später sinken die beobachteten Werthe unter die nach beiden Formeln berechneten. Eine andere Bestimmung der Constanten hätte dem letzteren Fehler abhelfen können, aber der anfänglichen vollständigen Uebereinstimmung einigen Eintrag gethan. Es ist nun aber sehr leicht denkbar, dafs die Nachwirkung von äufseren Einflüssen, welche oft am Spiegel bemerkt werden konnten, z. B. den sehr kleinen Erschütterungen durch vorbeifahrende Wagen afficirt wird, und zwar in dem beobachteten Sinne, dafs nämlich die Annäherung der Molecüle an die Gleichgewichtslage dadurch beschleunigt wird. Es liegt ja auch ein anderes ähnliches Factum in der Physik vor, welches durch diese Hypothese erklärt wird, ich

meine den Umstand, dafs die Magnetisirung des Eisens unter dem Einflusse von magnetischen Kräften, z. B. des Erdmagnetismus, durch Erschütterung beschleunigt wird, welches Factum eben mit zum Beweise vom Daseyn molecülarer drehbarer Magnete benutzt wird. Es heifst diefs doch nichts anderes als: die Erschütterung befördert die Drehung der Molecüle in die ihnen durch die äufseren Kräfte angewiesene Ruhelage.

Ich habe auch während meiner Beobachtungen öfters bei vorbeifahrenden Wagen, welche merkliche Erschütterungen verursachten, eine kleine Aenderung in dem erwarteten Sinne wahrgenommen. In den beiden Reihen sind übrigens die ersten 40 Minuten davon frei.

Die schliefsliche Ruhelage ist bei IX. beobachtet und fiel mit der anfänglichen ziemlich genau zusammen. Bei X. ist die letzte Beobachtung nach einem Tage gemacht, und es ist nach dem Gang der Curve und nach Tab. IX. anzunehmen, dafs von da noch eine kleine Bewegung stattfand.

Nimmt man an, dafs die schliefsliche Gleichgewichtslage ganz die frühere sey, von der bei der letzten Beobachtung noch ein Abstand um 2,7 Skalentheile vorhanden ist, so ergeben sich die entsprechenden Constanten bis auf die, welche in beiden Formeln als Factor des ganzen Ausdrucks hinzukommt, für beide Reihen gleich, so dafs die nach gleichen Zeiten vorhandenen Ablenkungen proportional sind.

Aufserdem findet sich in der Formel

$$x = \frac{b}{(c+t)^m}$$

die Integrationsconstante c so nahe gleich Null, dafs dieser Werth dafür angenommen wurde. Demnach ist die Abweichung einfach einer Potenz der Zeit proportional

$$= x\,\frac{b}{t^m}$$

Ob man diese Formel allgemein anwenden könne, ist natürlich nach den beiden Versuchsreihen noch zweifelhaft, und es kann sehr wohl ein Zufall seyn, dafs $c = 0$ wird.

Ein Einwand gegen die beiden Formeln mufs noch erwähnt werden: dafs sie beide nach Bestimmung der Constanten für $t = 0$ einen viel gröfseren Werth geben, als die ursprüngliche Torsion betrug; die eben besprochene Formel sogar den Werth unendlich. Es zeigt sich daraus offenbar, dafs sie für den Anfang nicht anwendbar sind. Allein nach der Art ihrer Ableitung, welche ja ausdrücklich voraussetzt, dafs der gröfste Theil der Bewegung vor der Beobachtung bereits vollendet sey, kann man eine Uebereinstimmung für die allererste Zeit gar nicht erwarten.

Die beiden letzten Columnen der folgenden Tabellen enthalten die nach beiden Formeln berechneten Gröfsen unter Zugrundelegung der unten angegebenen Werthe für die Constanten.

Tabelle IX. Dauer der Torsion 1'.

t	x		
	beobachtet	berechnet nach den Formeln: $x = bt^{-m}$	$x = ce^{-at^m}$
0',77	28,0	28,00	27,92
0 ,95	27,0	27,05	27,00
1 ,21	26,0	25,99	25,98
1 ,53	25,0	25,01	25,01
1 ,73	24,5	24,51	24,52
1 ,97	24,0	24,00	24,02
2 ,23	23,5	23,53	23,54
2 ,55	23,0	23,00	23,04
2 ,91	22,5	22,51	22,54
3 ,35	22,0	21,99	22,03
3 ,91	21,5	21,44	21,48
4 ,57	21,0	20,90	20,95
5 ,26	20,5	20,42	20,46
6 ,10	20,0	19,93	19,98
7 ,07	19,5	19,46	19,49
8 ,25	19,0	18,97	19,00
9 ,62	18,5	18,50	18,53
11 ,38	18,0	17,99	18,02
13 ,58	17,5	17,48	17,49
16 ,47	17,0	16,94	16,94
19 ,92	16,5	16,41	16,40
24 ,23	16,0	15,89	15,87
28 ,83	15,5	15,45	15,41
35 ,13	15,0	14,95	14,90

t	x beobachtet	x berechnet nach den Formeln: $x = bt^{-m}$	$x = ce^{-at^m}$
40,92	14,5	14,59	14,52
46,30	14,0	14,29	14,22
53,28	13,5	13,97	13,88
68,17	13,0	13,41	13,31
80,0	12,5	13,07	12,95
89,5	12,0	12,83	12,70
99,8	11,5	12,60	12,46
118,7	11,0	12,25	12,10
143	9,8	11,88	11,74
190	8,7	11,34	11,15
300	7,4	10,52	10,29
500	6,2	9,67	9,40
620	5,4	9,34	9,05
1440	2,1	8,13	7,78
		$b = 26{,}80$	$c = 322540$
		$m = 0{,}16426$	$m = 0{,}0170$
			$a = 9{,}3964$

Tabelle X. Dauer der Torsion 2′.

0,73	45,3	45,26	45,16
0,97	43,3	43,20	43,17
1,11	42,3	42,25	42,24
1,28	41,3	41,27	41,29
1,49	40,3	40,25	40,30
1,73	39,3	39,28	39,33
2,02	38,3	38,29	38,37
2,35	37,3	37,35	37,43
2,76	35,3	36,88	36,46
3,27	35,3	35,38	35,48
3,92	34,3	34,34	34,44
4,68	33,3	33,36	33,46
5,67	32,3	32,32	32,42
6,92	31,3	31,28	31,37
6,45	30,3	30,27	30,35
10,37	29,3	29,27	29,33
11,50	28,8	28,78	28,84
12,75	28,3	28,29	28,35
14,07	27,8	27,84	27,89
15,70	27,3	27,34	27,38
17,75	26,8	26,80	26,81
20,13	26,3	26,25	26,26
23,12	25,8	25,66	25,65
26,25	25,3	25,13	25,11
29,62	24,8	24,64	24,61
33,47	24,3	24,14	24,10
37,62	23,8	23,69	23,63

t	x beob.	x ber. nach den Formeln: $x = bt^{-m}$	$x = ce^{-at^m}$
42,50	23,3	23,22	23,14
46,45	22,8	22,88	22,80
50,17	22,3	22,59	22,50
54,00	21,8	22,32	22,22
60,58	21,3	21,90	21,78
67,67	20,3	21,51	21,37
82,00	19,3	20,84	20,68
104,25	18,3	20,03	19,84
125,6	17,3	19,43	19,21
137	16,8	19,16	18,93
183	14,3	18,23	17,96
217	13,3	17,76	17,46
307	10,7	16,78	16,43
425	8,3	15,91	15,52
492	5,3	15,53	15,12
569	4,9	15,16	14,73
1440	2,7	13,02	12,47
		$b = 42{,}98$	$c = 517310$

Die Constanten aufser b und c sind in X. dieselben wie in IX. Zu Tab. IX. gehört die Curve CC. (Fig. 1 Taf. IV) mit den links stehenden Zahlen.

Die berechneten und beobachteten Gröfsen sind in Skalentheilen gegeben, sind also mit 0,85 zu multipliciren, um die Ablenkung in Bogenminuten zu erhalten, da bei der geringen Abweichung die Tangenten für die Bogen gesetzt werden können. Es war selbstverständlich dafür gesorgt, dafs die Ruhelage nahe in die Mitte der Skale fiel.

Das Verhältnifs der beiden Factoren b oder c für beide Versuchsreihen ist.

1.6038.

Die Factoren werden von der Zeit abhängig seyn, während welcher die Torsion gewirkt hat. Ihr Verhältnifs ist in unserem Falle nahe $= p^{\frac{2}{3}}$, wenn p das Verhältnifs dieser Zeiten ist. Ich hatte die Hoffnung überhaupt die Abhängigkeit der Coëfficienten von der Zeit zu finden, allein wegen der

Unbrauchbarkeit der späteren Reihen mit längerer Dauer der Torsion war dieſs nicht möglich.

Merkwürdig ist jedenfalls der Umstand, daſs Torsionen von so kurzer Dauer eine so lange Nachwirkung zur Folge haben können.

VI.

Will man von den mitgetheilten Versuchen einige Anwendungen machen, so bemerkt man sofort die Bestätigung dessen, was Weber über den Grund des groſsen logarithmischen Decrements eines schwingenden Körpers sagt, welcher von der Torsion getrieben wird[1]). Weber setzte diesen Grund in die Nachwirkung, und es läſst sich leicht erweisen, daſs dieselbe wirklich eine Abnahme der Schwingung zur Folge haben muſs.

Es sey das Trägheitsmoment eines solchen Körpers um der Einfachheit willen gleich der Einheit, so ist im luftleeren Raume die Differentialgleichung für seine Bewegung

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = D$$

wenn x die zur Zeit t bestehende Elongation, und D das Drehungsmoment ist. Das letztere zerfällt nun bei der Torsion in zwei Theile. Ist a der Torsionscoëfficient, so ist ax das Drehungsmoment, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Vermöge der Nachwirkung aber ist dieſs noch nicht der Fall, und es komme deswegen noch das Moment γ hinzu.

Dann wird die Differentialgleichung

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = ax + \gamma.$$

Deren Integral ist

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -ax^2 - 2\int \gamma\, dx + \text{Const.}$$

wo v die Winkelgeschwindigkeit bedeutet.

Zur Zeit Null gehe der Körper durch die Ruhelage und habe die Winkelgeschwindigkeit v_0, dann ist

$$v_0^2 = \text{Const.}$$

1) *Comm. Soc. Gott. VIII, p.* 50.

weil ax^2 und das Integral in der vorigen Gleichung offenbar Null wird.

Demnach hat man

$$v^2 = v_0^2 - ax^2 - 2\int_0^x \gamma dx$$

γ ist eine wegen der fortwährenden Veränderung der Torsion unbekannte Function von x und t; da wir aber t als Function von x ansehen können, so ist es erlaubt, γ als Function von x zu betrachten; nur müssen verschiedene Formen dieser Function angenommen werden, je nachdem sich der Balken von der Ruhelage fort oder zu derselben hin bewegt; denn im letzteren Falle hat die Torsion bereits länger und auch für gröfsere Torsionswinkel gewirkt. Wenn wir für den ersten Fall γ_1 für den zweiten γ_2 als Function annehmen, so ist γ_1 also gröfser als γ_2 für dasselbe x. Zerlegen wir, um die Geschwindigkeit auf dem Rückwege zu bestimmen, das bestimmte Integral und schreiben, wenn φ die gröfste Elongation ist:

$$\int_0^x \gamma dx = \int_0^\varphi \gamma_1 dx + \int_\varphi^x \gamma_2 dx = \int_0^x \gamma_1 dx + \int_x^\varphi (\gamma_1 - \gamma_2) dx,$$

so haben wir für die Geschwindigkeit v_1 auf dem Rückwege

$$v_1^2 = v_0^2 - ax^2 - 2\int_0^x \gamma_1 dx - 2\int_x^\varphi (\gamma_1 - \gamma_2) dx$$

$\gamma_1 - \gamma_2$ ist wie schon erwähnt positiv, ferner $\varphi > x$, also das zweite Integral positiv. Daraus folgt, dafs für jeden Winkel auf dem Rückwege die Geschwindigkeit kleiner ist, als auf dem Hinwege. Dasselbe gilt für den Nullpunkt, wo man hat

$$v_1^2 = v_0^2 - 2\int_0^\varphi (\gamma_1 - \gamma_2) dx.$$

Die Geschwindigkeit bei dem nächstfolgenden Durchgang durch die Ruhelage ist also kleiner als die bei dem

vorhergehenden. Mit dieser Geschwindigkeit nimmt aber offenbar die Amplitude ab, und es folgt, dafs ohne einen äufseren Widerstand allmählich Ruhe eintreten mufs.

Diese unter geeigneten Verhältnissen sehr bedeutende Dämpfung ist sofort in die Augen fallend, wenn man eine schwingende Magnetnadel mit einem ungefähr gleichen Waagebalken vergleicht, welcher von der Torsion getrieben wird. Die erstere schwingt meistens stundenlang fort, der letztere aber kommt sehr bald zur Ruhe. Weber hat indefs den nicht vom Luftwiderstand herrührenden Theil des logarithmischen Decrements direct nachgewiesen, indem er die Wirkung des ersteren mittelst der Luftpumpe eliminirte [1]).

Die Nachwirkung verursacht demnach einen Verlust an lebendiger Kraft, und zwar ohne dafs demselben eine äufsere Arbeit zu entsprechen scheint. Die Dämpfung durch die Luft wird durch Uebertragung von Bewegung an dieselbe hervorgebracht; in unserem Falle dagegen findet sich nach der Beruhigung der Schwingung nichts äufseres, was wir als die entsprechende Arbeit bezeichnen könnten. Auch von einer bleibenden Veränderung des Fadens kann kaum die Rede seyn, weil eine solche bei einem Faden, welcher lange gebraucht wird, in infinitum fortgehen müfste, ebensowenig, wie nach abwechselnden Bewegungen der Molecüle in entgegengesetztem Sinne, welche immer kleiner und zuletzt Null werden, bei dem Aufhören der Schwingungen eine von der Nachwirkung herrührende also allmählich verschwindende Veränderung zurückbleiben wird, welche als Arbeit aufgefafst werden könnte. Eine Arbeit aber mufs vorhanden seyn, und man wird demgemäfs auf den Schlufs geführt, dafs bei den Bewegungen in elastischen Körpern durch die Nachwirkung Wärme frei wird. — Versuche über den Gegenstand sind mir nicht bekannt.

Dieser Vorgang wäre dann aber ganz eigenthümlicher Art, denn während man annimmt, dafs die Wärme, welche sonst durch die Gestaltsveränderung eines elastischen Körpers hervorgebracht wird, bei dem Zurückkehren in die

1) *Comm. Soc Gott. VIII, p.* 50.

frühere Gestalt wieder verbraucht wird, oder umgekehrt, woraus bei periodischen Bewegungen in Summa gar keine frei gewordene oder verbrauchte Wärme resultirt, müfste eben der Theil, welcher mit der Nachwirkung zusammenhängt, diesem Gesetze nicht unterworfen seyn.

Man kann ferner aus den mitgetheilten Versuchen das freilich negative Resultat ziehen, dafs die Torsionskraft als Mittel zur Messung sehr mifslich oder im günstigsten Falle unbequem ist, wenn es nämlich gelingt, die Nachwirkung in Rechnung zu ziehen. Auch der elastischen Kraft des Glases, welches den Metallen wenigstens noch weit vorzuziehen scheint, darf man sich zu vielen Versuchen nicht bedienen, wenn man grofse Genauigkeit erreichen will. Doch wird es gerade bei ihm wegen seiner Unveränderlichkeit am ersten möglich seyn, die oben gegebenen oder andere Formeln zur Correction anzuwenden. Keine Frage aber ist, dafs die bifilare Aufhängungsmethode, welche doch auch eine sehr grofse Empfindlichkeit erlaubt, von den Fehlern der Torsion frei ist und endlich die Gröfsen in absolutem Maafse giebt, noch eine viel ausgebreitetere Anwendung verdient.

Wie wenig zuverlässig Metalldrähte seyn können, davon möge hier noch ein Beispiel Platz finden, wenn es auch vielleicht nicht mit dem Hauptgegenstande der Abhandlung zusammenhängt. — Es ist nämlich bekannt, dafs durch Glühen weich gewordene Metalldrähte ihre Elasticität oft dadurch wieder gewinnen, dafs man sie starken mechanischen Einflüssen, der Compression, der Torsion oder dem Zuge unterwirft. Um zu sehen, ob dadurch nur die Elasticitätsgränze oder auch der Elasticitätsmodulus geändert werde, beobachtete ich die Schwingungsdauer eines Waagebalkens an einem ausgeglühten Eisendraht und dieselbe mehrmals, nachdem das Gewicht sehr stark in drehende Schwingung versetzt war. Es fand sich, dafs sie bei diesen Versuchen zunahm und zwar allmählich von 6″,256 auf 6″,411 gebracht wurde. Hieraus ist ersichtlich, dafs man sich, wenn ein solcher Draht zu Schwingungsversuchen angewandt wird,

hüten: muſs, denselben in starke Bewegung kommen zu lassen oder ihn weit von der Ruhelage zu entfernen, weil die Elasticität sich dadurch ändern kann. Bei dem Glase wird man nach seinen sonst bekannten Eigenschaften eine derartige Veränderung nicht voraussetzen.

Ob diese Erscheinung auch mit der Nachwirkung zusammenhänge, kann ich nicht entscheiden; es leuchtet aber ein, daſs gröſsere oder geringere Nachwirkung auch auf die Schwingungsdauer Einfluſs haben kann, und daſs die erstere durch groſse Bewegungen vielleicht modificirt wird.

Schlieſslich möge es noch erlaubt seyn, auf die Bemerkung Webers hinzuweisen, daſs dem Elasticitätsmodulus, welcher eine so hohe Rolle in der Elasticitätslehre spielt, eine bestimmte Bedeutung nicht untergelegt werden kann, wenn man nicht bloſs die Zustände des wirklichen Gleichgewichts ins Auge faſst. Wie wenig indeſs die Thatsache der elastischen Nachwirkung gewürdigt wird, zeigt unter anderem eine Bemerkung Wertheims in seinen umfassenden Untersuchungen über die Elasticität [1]), wo er den Umstand, daſs die aus den Tonhöhen erhaltenen Elasticitäts-Coëfficienten stets höher sind als die aus den Verlängerungen gefundenen, als Beweis ansieht, daſs bei den Schwingungen Wärme erzeugt wird, daſs bei denselben also Verdichtung stattfinde. Aus dem Verhältniſs der beiden Elasticitäts-Moduln könne nach einer Formel von Duhamèl das Verhältniſs $\frac{c_1}{c_2}$ der specifischen Wärme unter constantem Druck zu der bei constantem Volumen gefunden werden.

Wenn auch kaum geleugnet werden wird, daſs eine solche Verdichtung statt hat, so muſs doch dieser Beweis als nicht streng betrachtet werden, denn es ist klar, daſs auch ohne die Wärme-Erregung durch Verdichtung die Nachwirkung allein ein entsprechendes Resultat geben würde. Daraus folgt auch, daſs die gegebene Art der Berechnung von $\frac{c_1}{c_2}$ nicht zulässig ist. — Beweisend für die Verdichtung

1) Wertheim, Pogg. Ann. 1848. Erg.-Bd. 2, S. 69.

bei Schwingungen ist übrigens die von Wertheim gefundene Ausnahme, welche das Eisen von der oben gegebenen Regel macht. Bei ihm nämlich, dessen Elasticitätsmodulus mit wachsender Temperatur Anfangs abnimmt, ist derselbe aus Tonhöhen berechnet kleiner, als aus den Verlängerungen. Daraus scheint also nicht nur eine Wärmeentwickelung bei den Schwingungen zu folgen, sondern auch ein Ueberwiegen des verzögernden Einflusses der letzteren über den beschleunigenden der elastischen Nachwirkung.

Man sieht auch, wie aus den von Wertheim gemachten Beobachtungen Schlüsse auf die Nachwirkung gemacht werden könnten, wenn es gelänge, den Einfluss der Wärmeentwickelung auf die Bewegung schwingender Körper zu bestimmen.

II. *Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle; von G. Quincke.*

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad., März 1863.)

Während man sich schon seit langer Zeit mit den Eigenschaften des von Metallen reflectirten Lichtes beschäftigt hat, ist das durch Metalle hindurchgegangene Licht nur wenig untersucht worden, zum Theil wohl wegen der technischen Schwierigkeiten, die die Herstellung und Handhabung durchsichtiger Metallblättchen bietet. Das Wenige, was man über das von Metallen durchgelassene Licht weifs, z. B. durch die neueren Arbeiten von Hrn. Faraday[1]), bezieht sich fast ausschliefslich auf die Intensität und Farbe desselben. Die letztere zeigte sich dabei für dasselbe Metall so veränderlich, dafs man den Grund dieser Veränderlichkeit in Lö-

1) *Philosoph. Transact.* 1857, *p.* 145. *Experimental researches in chemistry and physics. IV, p.* 391.

chern der Metallblättchen suchen würde, wenn nicht Hr. Faraday dagegen die Eigenschaft eines Metallblättchens geltend machte, dafs es, in schiefer Lage zwischen zwei gekreuzte Nicol'sche Prismen gebracht, das Gesichtsfeld erhellte, und »wie eine Glasplatte wirkte«.

Diese Eigenschaft durchsichtiger Metallblättchen wurde, so viel dem Verfasser bekannt, zuerst von Hrn. Warren de la Rue [1]) bei Goldblättchen beobachtet, später von Hrn. Faraday bei durchsichtigen Blättchen von Platin, Palladium, Rhodium, Silber, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Zink und Aluminium [2]). Aus einer Bemerkung des Hrn. Faraday [3]), dafs er und Hr. Warren de la Rue bei der Anwendung von polarisirtem Licht und einem Satz Gypsblättchen die Farbe des vom Golde durchgelassenen Lichtes geändert fanden, geht jedoch hervor, dafs sich die Metallblättchen anders, als blofse Glasplatten, verhalten müssen.

Der Verfasser ist nun bei der Untersuchung der Eigenschaften des von Metallen durchgelassenen Lichtes zu folgenden Resultaten gekommen.

Läfst man einen linear polarisirten Lichtstrahl von einer Metallfläche reflectiren, so erleiden die beiden Componenten des Strahles, parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, eine verschiedene Aenderung der Phase bei der Reflexion. Hr. Jamin [4]) hat gezeigt, dafs der Phasenunterschied der beiden Componenten von 0 bis π wächst, entsprechend einem Gangunterschiede beider Strahlencomponenten von 0 bis zu einer halben Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$, wenn der Einfallswinkel von 0° bis 90°, von senkrechter bis zu streifender Incidenz, zunimmt. Die Untersuchung mit Hülfe des Compensators des Hrn. Babinet ergab dabei, dafs die pa-

1) *Faraday*, *Exper. res. IV*, *p.* 401.

2) *ib. p.* 441.

3) *ib. p.* 394: *Employing polarized light and an arrangement of sulphate of lime plates, it was found, that other rays, than the green could be transmitted by the gold leaf.*

4) *Ann. de chim. et de phys.* (3), *XIX*, 1847, *p.* 296, (3), *XXIX*, 1850, *p.* 282.

rallel zur Einfallsebene polarisirte Componente immer gegen die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte beschleunigt war. Hatten die Componenten des einfallenden Lichtes, parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, gleiche Intensität, war also der einfallende Lichtstrahl unter dem Azimuth $\alpha = 45^{\circ}$ polarisirt, so überwog im reflectirten Licht immer die Intensität der parallel der Einfallsebene polarisirten Componente.

Läfst man nun einen im Azimuth $\alpha = 45^{\circ}$ polarisirten Lichtstrahl durch durchsichtige Blättchen von Gold, Silber oder Platin hindurchgehen, und untersucht die Phasendifferenz beider Componenten mit einem Compensator nach der Construction des Hrn. Babinet, so ergiebt sich, dafs (wie im reflectirten Licht) die parallel zur Einfallsebene polarisirte Componente gegen die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente voraus ist, dafs die Phasendifferenz bei senkrechter Incidenz 0 beträgt und mit wachsendem Einfallswinkel zunimmt.

Die Phasendifferenz der beiden Componenten im durchgelassenen Licht ist immer kleiner, als die im reflectirten Licht bei demselben Einfallswinkel, und hat der Verfasser niemals gröfsere Phasendifferenzen als $\frac{\pi}{2}$, entsprechend einem Gangunterschiede von $\frac{\lambda}{4}$, beobachten können. Dabei macht es einen Unterschied, ob das durchsichtige Metallblättchen auf beiden Seiten von Luft, oder auf einer Seite von Luft, auf der anderen Seite aber von einem stärker brechenden Medium, wie Glas, begränzt ist.

Haben die Componenten des einfallenden Lichtes parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, gleiche Intensität, so überwiegt im durchgelassenen Licht immer die Intensität der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente.

Dem Verfasser ist es bis jetzt nur bei Gold gelungen Blättchen herzustellen, die auf beiden Seiten von Luft begränzt und hinlänglich gleichmäfsig und eben waren. Es wurde zu dem Ende Goldblatt von passender Form auf

destillirtes Wasser gebracht, so dafs es sich grade zog, und mit einem kleinen Rahmen von schwarzgebranntem Messing, in welchem sich eine 4^{mm} breite und 28^{mm} lange Oeffnung befand, abgehoben. Nach dem Verdampfen des Wassers blieb dann eine durchsichtige Goldplatte in der Oeffnung zurück, die mit dem Rahmen an der Axe eines Goniometers befestigt und untersucht werden konnte. Ganz eben ist eine solche Platte niemals, und in Folge dessen bleibt auch in der Bestimmung des Einfallswinkels immer eine Ungenauigkeit, die mehrere Grade betragen kann.

Das Goniometer hatte eine ganz ähnliche Einrichtung, wie sie Hr. Jamin[1]) bei seinen Untersuchungen benutzt hat. Zwei innen geschwärzte Messingröhren konnten um die Goniometer-Axe, senkrecht gegen dieselbe, mefsbar gedreht werden und trugen an ihren Enden zwei Kreise mit Nicol'schen Prismen, um die Polarisations-Ebene des einfallenden und austretenden Strahles bestimmen zu können. Die vom Metall reflectirten oder durchgelassenen Strahlen wurden vor dem Eintritt in das analysirende Nicol'sche Prisma mit einem Compensator des Hrn. Babinet aufgefangen, um die Phasendifferenz der beiden parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componenten aufzuheben. Die aus dem Compensator austretenden Strahlen waren dann gradlinig polarisirt, und das Azimuth β ihrer Polarisationsebene liefs sich mit dem analysirenden Nicol'schen Prisma bestimmen, indem man diefs so lange drehte, bis zwischen den Parallelfäden des Compensators wieder ein schwarzer Streifen erschien, das an dieser Stelle durch den Compensator gegangene Licht also vollständig ausgelöscht war.

In dem Messingrohre, welches das polarisirende Nicol'sche Prisma trug, waren zwei Diaphragmen mit Fadenkreuzen angebracht, und der ganze Apparat wurde so orientirt, dafs die mit einer matten Glastafel aufgefangenen Schatten der beiden Fadenkreuze sich deckten, wenn ein Heliostat Sonnenlicht auf das Nicol'sche Prisma und dann auf die

1) *Ann. de chim. et de phys. XIX, p.* 370 *sqq. XXXI, p.* 170.

Fadenkreuze warf. Dadurch war die Richtung der einfallenden Lichtstrahlen fixirt. Die Metallplatte stand senkrecht gegen dieselben, und parallel der Goniometer-Axe, wenn die von ihr reflectirten Strahlen auf das ihr zunächstgelegene Fadenkreuz zurückgeworfen wurden.

Nennt man α das Azimuth des einfallenden Lichtes, so ist das Verhältnifs k der Amplituden S und P der senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisirten Strahlencomponenten, wenn diese im einfallenden Lichte gleiche Intensität hatten, durch die Gl. gegeben

$$(1) \qquad k = \frac{S}{P} = \frac{\text{tang}\,\beta}{\text{tang}\,\alpha}.$$

Nennt man a die Anzahl der Revolutionen des Compensators, welche den auf denselben auffallenden Strahlen einen Gangunterschied von einer Viertel-Wellenlänge $\frac{\lambda}{4}$ ertheilen, ϱ die Anzahl der an dem Compensator abgelesenen Revolutionen um den Gangunterschied δ der beiden Componenten der von Metall reflectirten oder durchgelassenen Strahlen aufzuheben, so ist δ ausgedrückt in Bruchtheilen einer Viertel-Wellenlänge

$$(2) \qquad \delta = \frac{\varrho}{a} \cdot \frac{\lambda}{4}.$$

Die folgende Tafel giebt unter I die Einfallswinkel, unter ϱ_0 und ϱ_{180} die beobachteten Revolutionen des Compensators, mochte die eine oder die andere Seite des Goldblatts der Lichtquelle zugewandt seyn; unter β_0 und β_{180} stehen die entsprechenden Werthe der wiederhergestellten Polarisation, unter ϱ und β die Mittel aus diesen Werthen. Da das einfallende Licht unter dem Azimuth $\alpha = 45°$ polarisirt war, so giebt die tang β direct das Verhältnifs k der Amplituden der senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisirten Componenten. Zur Vergleichung sind dann schliefslich noch die Werthe von ϱ und β für Licht angegeben, das von einem Stück desselben Goldblatts reflectirt worden war. Diefs letztere Stück Goldblatt war auf destillirtes Wasser gebracht, mit einer Glasplatte abgehoben und dann

auf dieser getrocknet worden. Zwischen Auge und analysirendes Nicol'sches Prisma wurde bei dem reflectirten Licht ein Stückchen Goldblatt eingeschaltet, um Licht von derselben Farbe, wie im durchgegangenen Lichte, zu erhalten.

	$\alpha = 45°$					$\alpha = 6^r,944$				
	durchgegangenes Licht							reflectirtes Licht		
I	ϱ_0	ϱ_{180}	ϱ	δ	β_0	β_{180}	β	ϱ	δ	β
°	r	r	r		° ′	° ′	° ′			
0	0	0	0	0	46 32	44 30	45 31			
10	0,038		0,038	0,0054	44 34	45 48	45 11			
20	0,222	0,236	0,229	0,0330	48 35	46 6	47 20	0,656	0,0945	45 50′
30	0,548	0,664	0,606	0,0873	49 31	49 52	49 41	1,438	0,2070	46 45
40	1,444	1,218	1,331	0,1917	54 15	54 24	54 19	2,124	0,3059	43 15
50	2,382	2,400	2,391	0,3443	59 40	58 57	59 18	3,140	0,4522	42 37
60	3,230	4,144	3,687	0,5309	63 17	65 22	64 19	5,576	0,8024	40 23
70	5,562	5,324	5,442	0,7838	68 37	67 36	68 6	6,800	0,9792	41 11
75	6,840	6,783	6,811	0,9808	70 27	66 39	68 33	8,124	1,1700	43 2
80								10,226	1,4730	42 21
85								11,622	1,6740	43 27

Dafs bei senkrechter Incidenz β nicht genau 45° ist, rührt daher, dafs das Goldblatt nicht ganz eben, sondern cylindrisch war, indem es in dem Rahmen hing, wie ein an den Ecken aufgeknüpftes Tuch. Dadurch war dann der Einfallswinkel nicht 0°, sondern gröfser, und zwar in einer Einfallsebene, die parallel der Goniometer-Axe senkrecht gegen die Einfallsebene stand, für welche die Einfallswinkel unter I angegeben sind.

Bei anderen Goldblättchen wurden ähnliche Werthe erhalten. Die HH. Warren de la Rue und Faraday[1]) fanden die Dicke eines Goldblattes etwa $0^{mm},000091$.

Die Werthe der Phasendifferenz oder also ϱ fallen jedoch weit kleiner aus, wenn das Gold auf der einen Seite von Glas, auf der anderen von Luft begränzt ist. Die folgende Tabelle giebt die Beobachtungen an einer Goldschicht auf einem planparallelen Glase, die nach dem von Hrn. v. Liebig[2]) angegebenen Verfahren dargestellt war. Das Gold

1) *Exper. research. IV, p.* 393.

2) Liebig Ann. April 1856, S. 132. Dingler Journ. 1856, Bd. CXL. S. 199 sqq.

war dünner als Goldblatt und mit grünblauer Farbe durchsichtig. Der Polarisationswinkel des Glases war 57° 35′, was einem Brechungsexponenten 1,575 entsprechen würde.

Unter ϱ_0 und ϱ_{180} sind die Werthe von ϱ angegeben, wenn die Glas- oder die Metallseite dem Heliostaten zugekehrt war, unter β_0 und β_{180} die entsprechenden Werthe von β; unter β_s ist das Azimuth des Lichtes verzeichnet, das durch die Glasplatte allein ohne Metallbelegung, hindurchgegangen ist. Vor dem Auge war ein rothes Glas angebracht, das besonders Strahlen des Spectrums zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *D* hindurchliefs.

	$\alpha = 45°$				$\alpha = 7^r,603$							
	durchgegangenes Licht								reflectirtes Licht			
I	ϱ_0	ϱ_{180}	ϱ	δ	β_0	β_{180}	β	β_s	ϱ	δ	β	
°	r	r	r		° ′	° ′	° ′	° ′				
0	0	0	0	0	45 20	46 44	46 2	45 20				
10	0,054	0,058	0,056	0,0074	46 5	45 20	45 42	46 5				
20	0,224	0,176	0,200	0,0263	46 20	46 47	46 33	46 7	0,430	0,0566	45	32
30	0,466	0,496	0,481	0,0632	46 53	47 53	47 23	46 33	1,060	0,1394	40	58
40	0,858	0,858	0,858	0,1128	49 3	49 57	49 30	47 30	2,102	0,2765	39	9
50	1,466	1,514	1,490	0,1960	52 12	51 15	51 43	48 8	3,556	0,4677	34	55
60	2,044	1,712	1,878	0,2470	55 18	54 36	54 57	50 12	5,700	0,7498	31	51
70	2,912	2,484	2,698	0,3550	62 20	59 25	60 52	56 18	8,860	1,086	29	45
80	3,784	3,146	3,465	0,4557	66 55	64 31	65 43	60 47	11,938	1,570	33	28
85	3,968		3,968	0,5219	67 25		67 25	63 39	13,498	1,775	38	23

Aus den angegebenen Zahlen ersieht man, dafs Phasenunterschied und Azimuth dieselben sind, mag das Licht zuerst durch Metall und dann durch Glas, oder zuerst durch Glas und dann durch Metall gehen. Der Phasenunterschied ist aber weit kleiner, als wenn das Metall auf beiden Seiten von Luft begränzt wird. Zum Theil liegt der Grund dieser Verschiedenheit darin, dafs der Einfallswinkel, unter welchem die durch Glas gegangenen Strahlen die Metallplatte treffen wegen der Brechung an der Glasoberfläche kleiner ist, als den unter *I* angegebenen Werthen entspricht, welche die Einfallswinkel bedeuten, unter denen die Strahlen in Luft auf die die Metallschicht tragende Glasplatte auffallen.

Die folgende Tabelle giebt die Beobachtungen an einer blaugrauen Silberschicht, deren Dicke nach dem Verfahren von Hrn. Fizeau[1]) durch die Farben, die ein Iodkörnchen auf derselben entwickelte, $= 0^{mm},000076$ gefunden wurde. Dieselbe war nach dem Verfahren des Hrn. Petitjean[2]) dargestellt auf einer Glasplatte mit planparallelen Flächen. Aus dem Polarisationswinkel 56° 58′ ergiebt sich der Brechungsexponent des Glases dieser Platte $n = 1{,}538$.

Vor dem Auge befand sich ein rothes Glas. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie früher.

	$\alpha = 45°$				$\alpha = 7^r{,}603$						
	durchgegangenes Licht								reflectirtes Licht		
I	ϱ_0	ϱ_{180}	ϱ	δ	β_0	β_{180}	β	β_g	ϱ	δ	β
	r	r	r		° ′	° ′	° ′	° ′			° ′
0	0	0	0		45 54	45 42	45 48	45 10			
10	0				46 4	46 31	46 18	46 16			
20	0,098	0,156	0,127	0,0167	46 36	47 26	47 1	46 39	0,088	0,0116	44 18
30	0,386	0,508	0,447	0,0588	48 47	48 47	48 47	46 50	0,756	0,0994	41 54
40	0,770	0,788	0,779	0,1024	50	50 53	50 26	47 14	1,764	0,2320	40 29
50	1,296	1,320	1,308	0,1731	55 6	54 3	54 34	48 48	2,874	0,3780	36 9
60	1,636	1,984	1,810	0,2381	57 49	57 36	57 42	49 59	4,728	0,6218	33 1
70	2,324	2,350	2,337	0,3074	62 44	61 5	61 54	53 57	7,814	1,028	31 17
80	3,128	3,108	3,118	0,4101	68 39	67 21	68	59 28	11,146	1,467	33 23
85	3,386	3,960	3,673	0,4832	71 18	72 35	71 56	61 32	13,166	1,732	36 34

Andere durchsichtige Platten von Silber gaben ähnliche Resultate, mochten sie im durchgehenden Lichte gelb, grau, blau oder violett erscheinen, und nach dem Verfahren von Hrn. Petitjean durch Reduction mit Weinsteinsäure oder dem des Hrn. von Liebig durch Reduction mit Milchzucker erhalten seyn. Der Phasenunterschied ist für dieselben Einfallswinkel nahe derselbe, und scheint unabhängig von der Dicke. Das Azimuth β dagegen hängt von der Dicke und der Undurchsichtigkeit des Silbers ab; es ist bei demselben Einfallswinkel um so kleiner, je dünner und durchsichtiger die Metallschicht ist. Wegen der vielen Modificationen und Zustände jedoch, in denen das Silber, wie überhaupt alle

1) *Compt. rend. LII*, 1. 1861, *p.* 274.
2) Pogg. Ann. Bd. CI, S. 313.

Metalle, vorkommt, und die noch weiter unten berührt werden sollen, kann der Verfasser trotz der zahlreich ihm vorliegenden Messungen keine bestimmteren Angaben machen.

Die Dicken der angewandten Silberplatten schwankten zwischen $0^{mm},000062$ und $0^{mm},0001827$. Dickere Platten liefsen zu wenig Licht durch, so dafs man nicht mehr mit Sicherheit beobachten konnte, besonders bei gröfseren Einfallswinkeln, mit denen ja die Dicke der durchstrahlten Silberschicht zunahm.

Schliefslich mögen noch die Beobachtungen an einer durchsichtigen Platinplatte eine Stelle finden, die dadurch erhalten war, dafs der Verfasser die Lösung eines Platinsalzes in einem ätherischen Oele, die er der Güte des Hrn. Professor Böttger verdankte, auf eine Spiegelglasplatte auftrug und diese dann bis 600° oder noch stärker erhitzte. Das Platin bleibt dann als spiegelnde Schicht, die mit grauer Farbe durchsichtig ist, auf der Glasplatte zurück. Die Metallseite war dem Heliostaten zugekehrt. Das reflectirte Licht gelangte durch ein rothes Glas ins Auge, weshalb die Werthe von α für durchgegangenes und reflectirtes Licht etwas verschieden sind.

	$\alpha = 45°$ $\alpha = 7^r,128$ durchgegangenes Licht				$\alpha = 45°$ $\alpha = 7^r,603$ reflectirtes Licht		
I	ϱ	δ	β_0	β_ϱ	ϱ	δ	β
	r				r		
0°	0	0	45° 35′	45° 35′	0	0	
20	0,522	0,0732	46 49	45 27	0,374	0,0492	44° 41′
30	0,904	0,1269	51 20	46 15	0,760	0,1000	43 46
40	1,178	0,1653	56 27	45 59	1,094	0,1439	42 49
50	1,484	0,2082	63 10	49 25	1,774	0,2333	39 51
60	2,086	0,2927	69 59	50 50	2,892	0,3804	35 20
70	2,386	0,3321	77 45	51 40	4,842	0,6368	32 5
75	2,766	0,3880	80 24	54 50	6,444	0,8476	28 17
80	3,728	0,5230	83 2	55 10	8,782	1,155	27 29

Beobachtungen an anderen durchsichtigen Platten ergaben ähnliche Resultate. Auch hier wurde, wie beim Silber, für denselben Einfallswinkel der Phasenunterschied und das Azi-

muth β um so gröfser gefunden, je undurchsichtiger die Blättchen erschienen.

Man kann aber aus der Durchsichtigkeit der Blättchen keinen Schlufs auf ihre Dicke machen, denn dasselbe Metall kann sehr verschiedene Durchsichtigkeit haben, wie schon Hr. Faraday gezeigt hat. Ueberhaupt traten in den optischen Eigenschaften der Metalle und in dem Einflusse, den sie auf reflectirtes oder durchgelassenes Licht ausüben die gröfsten Verschiedenheiten auf, und zwar nicht blofs bei Silber, wo man den Grund in einer Oxydation des Metalls suchen könnte, sondern auch bei Gold und Platin, wo diese Annahme nicht wohl gemacht werden kann.

Die optischen Constanten der Metalle lassen sich nach der Cauchy'schen Theorie aus dem Haupteinfallswinkel A, bei welchem der Gangunterschied der beiden Componenten, parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, $\frac{\lambda}{4}$ beträgt, und dem dazu gehörigen Azimuth H der wiederhergestellten Polarisation berechnen, wenn der einfallende Lichtstrahl im Azimuth $\alpha = 45^0$ polarisirt war.

Cauchy hat nur die Voraussetzungen und Resultate seiner Rechnung gegeben. Eine nähere Entwickelung findet sich in den Aufsätzen der HH. Beer[1]) und Eisenlohr[2]), von denen der letztere Formeln giebt, welche den Brechungs- und Extinctionscoëfficienten bei senkrechter Incidenz streng zu berechnen erlauben.

Aus den Versuchen des Hrn. Jamin hat nun Hr. Eisenlohr für eine Reihe von Metallen die Werthe der von ihm mit ε und ϑ bezeichneten optischen Constanten abgeleitet, mit denen der Brechungsexponent n und Extinctionscoëfficient g für Licht, das senkrecht auf die Metallplatten auffällt, in der Weise zusammenhängt, dafs

3. $$n = \vartheta \cdot \cos \varepsilon \qquad g = \vartheta \cdot \sin \varepsilon$$

ist. Für einen anderen Einfallswinkel I haben dann Brechungsexponent ν und Extinctionscoëfficient γ die Werthe[3])

1) Pogg. Ann. Bd. 92, S. 402.
2) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 374.
3) Vergl. Beer, Pogg. Ann. Bd. 92, S. 412.

4.
$$\nu^2 = n^2 + \sin^2 I$$
$$\gamma^2 = g^2 + \sin^2 I$$

der Brechungsexponent würde also bei den Metallen vom Einfallswinkel abhängen.

Die Werthe [1]), die Hr. Beer mit Hülfe einer angenäherten Rechnung aus denselben Beobachtungen des Hrn. Jamin, wie Hr. Eisenlohr, für n und g abgeleitet hat, unterscheiden sich von denen, die die Rechnung des Hrn. Eisenlohr ergiebt. Nach beiden Methoden ist jedoch der Brechungsexponent n des Silbers kleiner als 1, oder mit anderen Worten, das Licht würde sich im Silber mit gröfserer Geschwindigkeit als im luftleeren Raume fortpflanzen.

Das Licht dringt nun, wie die vorher angeführten Versuche zeigen, bis auf eine merkliche Tiefe in das Metall ein. Es mufs auch nach der Ansicht des Verfassers aus dem Innern zurück reflectirt werden, da der grofse Phasenunterschied der beiden Strahlencomponenten im reflectirten Lichte nur erklärlich scheint, wenn man annimmt, dafs der reflectirte Strahl zwei Mal durch die Gränze von Metall und dem darüberliegendem Medium hindurchgeht. Die Messungen des Verfassers zeigen, dafs das Licht bis zu einer Tiefe, die ebenso grofs oder wenig kleiner, als eine Wellenlänge ist, in das Metall eindringt, und Hr. Dove [2]) hat schon lange darauf aufmerksam gemacht, wie der sogenannte Metallglanz durch ein Zusammenwirken von äufserlich gespiegeltem und innerlich gespiegeltem oder zerstreutem Licht hervorgebracht wird.

Da die Theorie, abgesehen von den sonstigen ihr zu Grunde liegenden Voraussetzungen, auf dieses Eindringen des Lichtes in das Metall nicht Rücksicht nimmt, so hat der Verfasser mit Hülfe directer Methoden die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in den Metallen zu bestimmen versucht. Es hat sich dabei wirklich das merkwürdige Resultat ergeben, dafs im Gold und Silber das Licht eine

1) Beer, Pogg. Ann. Bd. 92, S. 417.

2) Monatsber. d. Berl. Akad. 1851, S. 262.

gröfsere Fortpflanzungs-Geschwindigkeit, als im luftleeren Raum hat.

Es wurde dazu ein Interferenzapparat benutzt, der früher schon zu anderen optischen Untersuchungen [1]) gedient hatte. Ein Heliostat reflectirte Sonnenlicht in horizontaler Richtung auf einen vertikalen Spalt, der sich im Brennpunkt einer achromatischen Linse befand. Die Strahlen traten nahe parallel aus der Linse aus, und fielen nun auf ein System von zwei planparallelen Glasplatten von genau gleicher Dicke ($8^{mm},66$), die in 200^{mm} Abstand von einander aufgestellt waren. Die zweite Glasplatte war sehr wenig gegen die erste geneigt, so dafs die von der Hinterfläche der ersten und der Vorderfläche der zweiten Platte reflectirten Strahlen mit den an der Vorderfläche der ersten und der Hinterfläche der zweiten Platte reflectirten Strahlen interferiren konnten. Ein Schirm blendete die von beiden Vorderflächen oder beiden Hinterflächen der planparallelen Glasplatten reflectirten Strahlen ab. Die von dem Schirm durchgelassenen Strahlen fielen auf ein Flintglasprisma mit brechendem Winkel von 60° und vertikaler brechender Kante, in welchem man mit blofsem Auge ein Spectrum mit dicken schwarzen Interferenzstreifen wahrnahm. Durch passende Wahl der Breite des Spaltes und der Entfernung desselben von der Linse konnte man es dahin bringen, dafs die Fraunhofer'schen Linien deutlich gesehen wurden. Durch passende Neigung der planparallelen Gläser gegeneinander wurden die Interferenzstreifen parallel den Fraunhofer'schen Linien im Spectrum gestellt.

Die beiden interferirenden Lichtstrahlen waren bei den folgenden Versuchen unter einem Winkel von 45° oder 30° gegen die Vorderflächen der planparallelen Gläser geneigt, und hatten bei dieser Anordnung des Apparates grofse Lichtintensität. Dabei konnte schon ein sehr geringer Gangunterschied der beiden Strahlen, selbst wenn er weniger als $\frac{1}{20}$ Wellenlänge betrug, an einer Verschiebung der dicken Interferenzstreifen mit Sicherheit wahrgenommen werden, be-

1) Vergl. Monatsber. d. Berl. Akad. 1862, S. 718—719 und Pogg. Ann. Bd. 118, S. 449.

sonders wenn man diese Verschiebung nur im oberen oder nur im unteren Theile des Spectrums eintreten, und den anderen Theil des Spectrums ungeändert liefs. Uebrigens konnte man auch die Verschiebung gegen die Fraunhofer'schen Linien selbst beobachten.

Der Querschnitt jedes der beiden interferirenden Strahlen, oder, besser gesagt, Strahlenbündel war nahe ein Rechteck, dessen längere Seite vertikal stand. In den Gang beider Strahlenbündel, die etwa 4 bis 6^{mm} von einander abstanden, wurde nun eine planparallele Glasplatte eingeschaltet, auf der sich ein rechteckförmiges durchsichtiges Metallblättchen befand. Die eine Seite dieses rechteckförmigen Blättchens wurde horizontal gestellt, die andere vertikal, so jedoch, dafs die letztere zwischen den beiden interferirenden Strahlenbündeln lag.

Angenommen der obere Theil des Strahlenbündels I. wäre durch das Metall, und der obere Theil des Strahlenbündels II. durch Luft gegangen, so war der obere Theil des Spectrums von Strahlen gebildet, die einen Gangunterschied proportional mit der Dicke des Metallblättchens hatten, wenn das Licht im Metall sich mit anderer Geschwindigkeit, wie in Luft fortpflanzte.

Da das Metallblättchen, also auch dieser obere Theil des Spectrums, durch eine horizontale Linie scharf begränzt war, so konnte man die Lage der Interferenzstreifen im unteren Theile des Spectrums genau beobachten. Da alle Strahlen durch die das Metall tragende planparallele Glasplatte gingen, so wurden sie auch alle durch diese in gleicher Weise verzögert. Ja, die beschriebene Einrichtung des Versuches gestattete sogar die von Metallblättchen hervorgebrachte Verschiebung der Interferenzstreifen unabhängig von den Fehlern dieser planparallelen Glasplatte zu bestimmen, so dafs man zu derselben selbst ein sehr gutes gewöhnliches Spiegelglas verwenden kann.

In den Gang der beiden interferirenden Strahlenbündel waren nun ferner noch zwei andere planparallele Glasplatten eingeschaltet, die an der horizontalen Axe eines Gonio-

meters so befestigt waren, dafs ihre brechenden Flächen einen kleinen Winkel mit einander bildeten und sich in Linien schnitten parallel der Goniometeraxe, senkrecht gegen die Richtung der interferirenden Strahlen.

Der Strahl I. ging durch die eine, der Strahl II. durch die andere dieser planparallelen Glasplatten, welche also verschiedene Neigung gegen beide Strahlen hatten. Die von beiden Strahlen in den Platten zurückgelegten Wege waren bei einer bestimmten Stellung der Goniometeraxe gleich grofs; bei einer Drehung derselben nach rechts wuchs die Dicke der einen Platte schneller, als die der anderen; bei einer Drehung nach links war das Umgekehrte der Fall. Beide Platten bildeten also einen Compensator nach der Construction der Hrn. Soleil und Duboscq[1]), wie er schon von Hrn. Jamin bei Untersuchungen mit einem ähnlichen Interferenzapparate, wie der oben beschriebene, angewandt worden ist.

Man konnte mit diesem Compensator nach Belieben den Strahl I. oder II. um kleine Gröfsen gegen den anderen Strahl verzögern, und so die Verschiebung der Interferenzstreifen aufheben, welche der Gangunterschied der durch Metall und Luft gegangenen Strahlen im oberen Theile des Spectrums gegen die Streifen im unteren Theile des Spectrums hervorgebracht hatte. Mufste, um diese Verschiebung aufzuheben, der durch Metall gegangene Strahl verzögert werden, so war die Geschwindigkeit des Lichtes im Metall, mufste der durch Luft gegangene Strahl verzögert werden, so war die Geschwindigkeit des Lichtes in der Luft die gröfsere.

Bei allen diesen Versuchen wurde die durchsichtige Metallplatte nahe senkrecht gegen die beiden interferirenden Strahlen gestellt um eine Verschiebung der Interferenzstreifen, herrührend von der elliptischen Polarisation des vom Metall durchgelassenen Lichtes zu vermeiden.

Silber, welches mit blauer oder violetter Farbe durch-

1) Vergl. Jamin, *Ann. de chim. et de phys.* (3) *XLIX*, 1857, *p.* 288 und *LII*, 1858, *p.* 166.

sichtig war, oder Gold, welches mit brauner oder blaugrüner Farbe durchsichtig war, brachten eine Verschiebung hervor, die durch Verzögern des durch Metall gegangenen Strahles aufgehoben wurde, so dafs also für diese Metalle die Geschwindigkeit des Lichtes im Metall gröfser, als in Luft ist.

Man kann auch direct Gold ohne jede Unterlage von Glas untersuchen, indem man ein rechteckförmiges Stück Goldblatt in freier Luft vertikal aufhängt. Der Versuch ergiebt mit wie ohne Glasplatte dasselbe Resultat.

Da die Metallplatten, um durchsichtig zu seyn, nicht dicker als etwa $\frac{1}{5}$ Wellenlänge seyn dürfen, so beträgt die Verschiebung der Interferenzstreifen auch niemals mehr als 0,1 oder 0,2 des Abstandes der Interferenzstreifen.

Silber und Gold kommen nun aber, wie schon Hr. Faraday gezeigt hat, in sehr verschiedenen Modificationen vor. Ist Silber mit gelber oder grauer Farbe durchsichtig, so bewirkt es eine Verschiebung der Interferenzstreifen, die durch eine Beschleunigung des durch Metall gegangenen Strahles aufgehoben wird, d. h. dann pflanzt sich das Licht im Metall mit einer kleineren Geschwindigkeit, als in Luft fort. Dasselbe ist bei manchen Varietäten von Gold und Goldblatt der Fall.

Metallplatten von Gold und Silber, in denen sich das Licht mit gröfserer Geschwindigkeit, als in Luft, bewegt hatte, verwandeln sich durch bloſses Liegen an der Luft in solche, in denen das Licht sich langsamer, als in Luft fortpflanzt. Es kann diefs um so weniger auffallen, als Hr. Vogel[1]) ebenfalls eine freiwillige Umänderung des Silbers wahrgenommen und gefunden hat, dafs durch bloſsen Contact mit Säuren, die keine chemische Verbindung mit dem Silber einzugehen brauchen, die blaue Farbe des Silbers sich plötzlich in eine graue oder gelbe verwandelt. Das gelbe Silber zeigt auch im reflectirten Licht ein anderes Verhalten, als das blaue. Da nun die gelben Varietäten des Silbers und die rothen oder orangen Varietäten des Goldes sich durch Drücken in diejenigen verwandeln, die mit blauer

1) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 318.

oder blaugrüner Farbe durchsichtig sind, so müssen auch polirtes Silber und Gold die Eigenschaften des blauen Silbers und blaugrünen Goldes zeigen und einen Brechungsexponenten $n < 1$ haben. Es ist dieſs in Uebereinstimmung mit dem Resultate, zu welchem die HH. Beer und Eisenlohr mit Hülfe der Theorie und der Beobachtungen des Hrn. Jamin über Licht, das von polirtem Silber reflectirt worden ist, gekommen sind.

Bei durchsichtigen Platinplatten ergab sich immer eine Verschiebung der Interferenzstreifen im Spectrum, die durch eine Beschleunigung des Metallstrahls aufgehoben wurde, d. h. das Licht pflanzte sich in Platin mit kleinerer Geschwindigkeit, als in Luft, fort.

Die Beobachtungen des Verfassers, über Hauptincidenz A und Azimuth H des Lichtes, das von polirten Gold- oder Platinplatten reflectirt worden war, ergaben Werthe, aus denen sich mit Hülfe der Formeln des Hrn. Eisenlohr[1]) für Gold $n < 1$, für Platin $n > 1$ berechneten, wie folgende Zusammenstellung ergiebt, in der die früheren Bezeichnungen beibehalten sind.

	A	H	n	g
Platin	76° 51′	31° 28′	1,9493	3,6097
Gold	70 48	42 19	0,2705	2,531

$\alpha = 45°$

Wegen der unvollkommenen Construction der angewandten Nicol'schen Prismen, bei denen ein- und austretende Strahlen nicht parallel waren, sind jedoch die gegebenen Werthe von A und H noch mit kleinen Fehlern behaftet.

Die mit brauner Farbe durchsichtigen Goldblättchen waren durch Auftragen einer Goldlösung, wie sie in den Porzellanfabriken zur Vergoldung benutzt wird, auf Spiegelglasplatten, und Erhitzen derselben in einer Alkoholflamme erhalten worden. Bei ihnen, wie bei den Platinblättchen, war also die Glasunterlage stark erhitzt und beim Erkalten schlecht gekühlt. Um die hieraus entstehenden Fehler zu

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 374.

vermeiden, wurden die Metallblättchen nach einem von Hrn. E. Mitscherlich[1]) angegebenen Verfahren von den Glasplatten abgelöst, indem man sie in reine Chlorwasserstoffsäure tauchte und mit einem Zinkstückchen berührte. Das Zink bildet mit dem anderen Metall eine galvanische Kette, der entwickelte Wasserstoff hebt vom Glase das Metallblättchen los, und dieses schwimmt auf der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit läfst sich nun bei einiger Vorsicht abgiefsen und durch destillirtes Wasser ersetzen. Ist das Metall durch Auswaschen von den letzten Spuren Chlorwasserstoffsäure befreit, so bringt man es auf eine geschliffene planparallele Glasplatte, das destillirte Wasser verdampft, und das Metallblättchen liegt platt an der Glasfläche an. Durch Schaben mit einem reinen Messer läfst sich dann dem Blättchen leicht die nöthige rechteckförmige Form geben.

Eine Bestimmung der Dicke einer Silberplatte und der dadurch hervorgebrachten Verschiebung der Interferenzstreifen ergab den Brechungsexponenten $n = 0{,}5$. Da man aber bei der Bestimmung der Dicke der Metallplatte das specifische Gewicht des Silbers als bekannt voraussetzt, und dieses jedenfalls variiren kann, so kann diese Zahl nur als eine Schätzung angesehen werden.

Ueberhaupt erlaubt die beschriebene Methode nicht die Brechungsexponenten der Metalle mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, schon da man nur sehr dünne Metallblättchen anwenden kann.

Sie ist aber unabhängig von Löchern des Metalls, da diese nur die Deutlichkeit der Interferenzstreifen beeinträchtigen können.

Die Verschiebung der Interferenzstreifen könnte aber noch von Luft herrühren, die an der Oberfläche des Metalls oder Glases angesammelt ist. Wenn nun auch eine sehr grofse Absorption von Luft an der Oberfläche der festen Substanzen angenommen werden müfste, um die beobachteten Verschiebungen der Interferenzstreifen zu erklären, so hat der Verfasser doch die Versuche im luftleeren Raume

1) E. Mitscherlich, Lehrb. d. Chem. 2. Aufl. 1840. II. S. 340.

wiederholt. Die Glasplatte mit dem Metallblättchen oder das frei hängende Goldblatt befanden sich dabei in einem Messingkästchen, das durch zwei planparallele und genau parallel gestellte Glasplatten geschlossen war. Durch einen Hahn konnte der innere Raum des Kästchens, der mit Chlorcalcium trocken gehalten wurde, mit der Luftpumpe verbunden und evacuirt werden. Eine Barometerprobe gab den Luftdruck auf $4^{mm},5$ Quecksilberdruck an.

Die Erscheinungen waren dieselben im lufterfüllten und im luftleeren Raum. Dieſs würde dann der experimentelle Beweis seyn, daſs in den erwähnten Modificationen des Goldes und Silbers das Licht mit gröſserer Geschwindigkeit als im luftleeren Raume sich fortpflanzt, im Platin dagegen mit geringerer Geschwindigkeit.

Werden durchsichtige Metallplatten gegen die durchgehenden Strahlen geneigt, fallen also diese nicht unter senkrechter Incidenz auf dieselben, so werden die Bedingungen des Versuches sehr complicirt. Einmal nämlich wird die Dicke der Platte vergröſsert und dadurch der Gangunterschied der durch Metall und Luft gegangenen Strahlen, also auch die Verschiebung der Interferenzstreifen im Spectrum vermehrt. Ferner würde, wenn die Cauchy'sche Theorie richtig ist, der Brechungsexponent mit wachsendem Einfallswinkel zunehmen, was bei Metallen, die bei senkrechter Incidenz einen Brechungsexponenten $n > 1$ haben eine Vermehrung, bei Metallen, wo $n < 1$, eine Verminderung der Verschiebung der Interferenzstreifen bewirken würde. Ja man sieht aus der Form des Ausdrucks für v (Gl. 4), daſs der Brechungsexponent bei den letzteren Metallen sogar > 1 werden kann, und dann also bei dem Einfallswinkel, für welchen dieſs stattfindet, die Verschiebung der Interferenzstreifen in eine nach der entgegengesetzten Seite übergehen muſs.

Auſserdem kommt nun noch die Verschiebung hinzu, die in der elliptischen Polarisation des durch die Metalle gegangenen Lichtes ihren Grund hat. Für Licht, das in der Einfallsebene des Metalls polarisirt ist, ergiebt sich nach dem

oben Gesagten eine Beschleunigung gegen das senkrecht zur Einfallsebene des Metalls polarisirte Licht. Die Fraunenverschiebung mufs also bei Metallen mit einem Brechungsexponenten $n > 1$ für Licht das senkrecht zur Einfallsebene des Metalls polarisirt ist, gröfser seyn, als für Licht, das parallel dieser Einfallsebene polarisirt ist.

Der Versuch bestätigte diesen Schlufs auch vollkommen, wenn man die Metallplatten mit dem sie tragenden Glase schief gegen die einfallenden Strahlen stellte. Betrachtete man mit einem Nicol'schen Prisma die Interferenzstreifen im Spectrum, so konnte man die Verschiebung für Licht, das parallel oder senkrecht zur Einfallsebene der durchsichtigen Metallplatte polarisirt war, bestimmen.

Es fand sich sowohl bei durchsichtigen Gold- wie Silberplatten, für welche $n > 1$ war, dafs die Verschiebung der Interferenzstreifen (im Sinne einer Verzögerung des durch Metall gegangenen Strahles) für Licht, das senkrecht zur Einfallsebene des Metalls polarisirt war, zunahm mit wachsendem Einfallswinkel, und bei einem Einfallswinkel von 85° wohl 0,3 des Abstandes der Interferenzstreifen betragen konnte. Für Licht, parallel der Einfallsebene des Metalls polarisirt, war die Verschiebung 0 oder höchstens 0,1 des Streifenabstandes, im Sinne einer Verzögerung des durch Metall gegangenen Strahles.

Daraus würde also mit Berücksichtigung des eben Gesagten hervorgehen, dafs für durch Metall hindurchgegangene Lichtstrahlen die Componente parallel der Einfallsebene polarisirt gegen die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente um eine Strecke voraus ist, die mit wachsendem Einfallswinkel zunimmt. Es ist diefs in Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen über die elliptische Polarisation des durch Metalle hindurchgegangenen Lichtes mit Hülfe des Compensators des Hrn. Babinet. Die Versuche mit letzterem liefsen es aber ungewifs, ob die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente mit wachsendem Einfallswinkel continuirlich mehr verzögert, oder die parallel der Einfallsebene polarisirte Componente continuirlich mehr beschleunigt wurde. Da nun die gröfsere

Verschiebung der Interferenzstreifen für Licht, senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, bei gröfserem Einfallswinkel von der gröfseren Dicke der durchstrahlten Metallschicht herrührt, so sieht man, dafs die Componente senkrecht zur Einfallsebene polarisirt eine geringere Aenderung der Phase durch die blofse Brechung erleidet, als die Componente parallel der Einfallsebene polarisirt, und dafs diese Aenderung der Phase für die letztere Componente mit wachsendem Einfallswinkel zunimmt.

Dieser Umstand erlaubt bei durchgegangenem oder gebrochenem Licht dieselben Betrachtungen, wie bei reflectirtem Licht anzustellen, mit welchen der Verfasser in einer früheren Mittheilung[1]) die Lage der Schwingungen der Aethertheilchen gegen die Polarisationsebene zu bestimmen versuchte. Für die Schwingungen, die senkrecht zur Einfallsebene erfolgen, bleibt die Lage der Bahnen der Aethertheilchen gegen die brechende Fläche dieselbe, wenn der Einfallswinkel sich ändert. Bei den Schwingungen aber, die in der Einfallsebene liegen (und wie jene senkrecht gegen den Lichtstrahl erfolgen) nimmt die Neigung der Bahn der Aethertheilchen gegen die brechende Fläche mit wachsendem Einfallswinkel zu.

Bei senkrechter Incidenz müssen sich die Strahlen senkrecht und parallel der Einfallsebene polarisirt, gleich verhalten, da für beide die Schwingungen der Aethertheilchen in der brechenden Fläche liegen. Für Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene wird keine oder nur eine sehr unbedeutende Verschiedenheit der Aenderung der Phase bei verschiedenen Einfallswinkeln eintreten, wohl aber bei der Componente, deren Schwingungen parallel der Einfallsebene erfolgen, und bei der sich die Neigung der Bahnen der Aethertheilchen gegen die brechende Fläche ändert.

Da nun die eben beschriebenen Versuche zeigen, dafs diese Aenderung bei Licht, parallel der Einfallsebene polarisirt, am gröfsten ist und mit wachsendem Einfallswinkel

1) Vergl. Monatsber. d. Berl. Akad. 1862, S. 714. Pogg. Ann. Bd. 118, S. 445.

zunimmt, so würde diese Eigenschaft des durch Metalle hindurchgegangenen Lichtes zu demselben Schlusse führen, wie die Eigenschaft des von Metallen reflectirten Lichtes, dafs nämlich die Schwingungen der Aethertheilchen in der Polarisationsebene erfolgen.

Es mag schliefslich noch bemerkt werden, dafs der Verfasser bei Licht, das durch durchsichtige Substanzen, wie Glasplatten, gegangen ist, mit dem Compensator des Hrn. Babinet keinen Phasenunterschied der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Strahlencomponenten hat auffinden können. Für durchgegangenes Licht würde also die Analogie zwischen Metallen und durchsichtigen Substanzen nicht existiren, die Hr. Jamin für reflectirtes Licht nachgewiesen hat.

III. *Zur mechanischen Wärmetheorie; von Dr. Ad. Dronke.*

Gewöhnlich bezeichnet man mit dem Namen »Dampf« einen gasförmigen Körper, der mittelst Erkaltung und Compression in eine Flüssigkeit verwandelt werden kann. Da nun der Siedepunkt bei manchen Flüssigkeiten sehr weit unter dem Nullpunkte der gewöhnlichen Temperaturskala liegt, also dem sogenannten absoluten Nullpunkte der Wärme nahe liegt, so ist der Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen nur schwer oder gar nicht festzustellen. Es ist daher zu erwarten, dafs die Gesetze, die für die eine Art von Körpern (z. B. für die Gase) gelten, auch für die andere Art (die Dämpfe) ihre Geltung haben werden, natürlich mit denjenigen Modificationen, die durch die Natur des einzelnen Körpers bedingt sind. Man nahm nun allgemein an, dafs das vereinigte Mariotte-Gay-Lussac'sche Ge-

setz für Gase und für Dämpfe richtig sey. Clausius hat jedoch schon, als er die Fundamente der mechanischen Wärmetheorie gab, gezeigt, dafs dem nicht so sey. Zeuner in seinen »Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie« stellte für Dämpfe ein Gesetz auf empirischem Wege auf, das für Wasserdampf zunächst sehr gut mit der Erfahrung im Einklang steht. Im Folgenden soll jedoch für Gase und Dämpfe ein gemeinsames Gesetz aufgestellt und dessen Uebereinstimmung mit der Erfahrung nachgewiesen werden.

Bezeichnet man mit p den Druck auf die Einheit der Oberfläche, der gleich und entgegengesetzt der Spannung des Gases ist, mit v das Volumen der Gewichtseinheit, mit α den Ausdehnungscoëfficienten, mit t die in Graden der Celsius'schen Skala angegebene Temperatur, so ist das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

wenn noch p_0 und v_0 die der Temperatur $t = o$ entsprechenden Werthe von p und v sind. Dasselbe ist nur für permanente, nicht coërcibile Gase gegeben und ist selbst für diejenigen Körper, die man hinzurechnet, nicht absolut richtig, wie experimentell nachgewiesen ist. Ueber die Gültigkeit desselben Gesetzes bei Dämpfen sagt Schmidt in der »Theorie der Dampfmaschinen«, dafs dasselbe »nahezu richtig« sey. Wie jedoch aus den Tabellen Zeuner's hervorgeht, die er seinem Buche über die mechanische Wärmetheorie angehängt hat, sind die Differenzen der Erfahrung und des Gesetzes allzugrofs, um obiges Gesetz als Grundlage für Untersuchungen über die Dämpfe gelten zu lassen. Bereits früher ist es mir aber gelungen dem Gesetze eine Form zu geben, die es gestattet, dasselbe als allgemein gültig für alle gasförmigen Körper anzunehmen. Bezeichnet man nämlich mit A das mechanische Wärmeäquivalent, d. h. diejenige mechanische Arbeit, welche dazu nöthig ist, um eine Wärmeeinheit (Calorie) hervorzubringen, mit c' die specifische Wärme bei constantem Volumen, mit c die specifische Wärme bei constantem Druck, so ist die Form des

Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetzes, wie ich sie hergestellt habe [1]):

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{A\frac{c-c'}{\alpha p_0 v_0}} \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

oder, indem man noch $\frac{c}{c'}$ mit $\varkappa$ bezeichnet:

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{A\frac{c'(\varkappa-1)}{\alpha p_0 v_0}} .$$

Ist nun der Körper ein vollständiges Gas, d. h. wird gar keine Wärme bei seiner Erwärmung zu innerer Arbeit verwendet, so sind die Gröfsen c und α Constante (c' ist stets bei allen Körpern constant), und es gilt alsdann die bekannte Beziehung

$$A\frac{c-c'}{\alpha p_0 v_0} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II),$$

d. h. das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz ist in seiner ganzen Strenge gültig. Da aber für keinen einzigen Körper α und c absolut constant, so erklären sich aus obiger Form hinlänglich alle Unregelmäfsigkeiten. So ist z. B. für atmosphärische Luft $\alpha = 0{,}003648$ bei 110^{mm} Spannung und $= 0{,}3709$ bei 3656^{mm} Spannung.

Ehe wir nun jedoch zur Verification obiger Formel bei Dämpfen, speciell beim Wasserdampfe gehen, soll über die Gröfse der einzelnen Constanten genauer gesprochen und ihre möglichst sicheren Werthe festgestellt werden.

I. Ueber den absoluten Nullpunkt der Wärme.

Unter dem absoluten Nullpunkte der Wärme versteht man schlechtweg den Werth von t, der der Gleichung

$$1 + \alpha t = 0$$

entspricht. Gewöhnlich nimmt man denselben an zu 273° C. unter dem Gefrierpunkte des Wassers. Nun ist aber α für die verschiedenen Gase verschieden grofs und es ergeben sich daher auch für den absoluten Nullpunkt Werthe, die weit von einander verschieden sind, wie man aus fol-

1) S. diese Ann. Bd. CXI, S. 343.

gender Tabelle ersehen kann, welche die gewöhnlich angenommenen Werthe enthält:

Gase	α	Absoluter Nullpunkt $\frac{1}{\alpha}$
Wasserstoff	0,0036613	273°,13
Atmosph. Luft	0,003665	272 ,85
Stickstoff	0,003668	272 ,62
Kohlenoxyd	0,0036688	272 ,57
Kohlensäure	0,0037099	269 ,55
Stickoxydul	0,003719	268 ,89

Der absolute Nullpunkt liegt also um so tiefer, als das Gas sich mehr und mehr dem ideellen Gaszustande nähert, wo gar keine innere Arbeit mehr zu leisten ist. Wie wir aber aus den Versuchen von Joule und W. Thompson über Compression und Dilatation der Gase ersehen, ist selbst beim Wasserstoffe dieser ideelle Zustand noch nicht erreicht, wenn auch dieses mehr als irgend ein anderes Gas sich diesem Zustande nähert. Die beiden Experimentatoren preſsten nämlich verschiedene Gasarten (Wasserstoff, atmosphärische Luft und Kohlensäure) durch enge Röhren; hierbei muſste sich Wärme entwickeln, da Arbeit verbraucht wurde; als das Gas nun in einen weiteren Raum eintrat, so dehnte es sich unter Abkühlung aus; während nun nach aufsen keine Wärme entzogen wurde, hätte sich bei der eintretenden Ruhe die ursprüngliche Temperatur des Gases wieder zeigen müssen, indem sich gegenseitig die erzeugte und die verbrauchte Wärme compensirten. Es fand sich nun aber, dafs bei der Compression von einem Atmosphärendruck bis auf 4,7 Atmosphären beim Wasserstoff $\frac{1}{630}$ Wärme mehr erzeugt wurde, als später bei der Ausdehnung wieder verbraucht ward. Bei der atmosphärischen Luft betrug dieser Ueberschufs der Wärmeerzeugung $\frac{1}{174}$, bei der Kohlensäure $\frac{1}{32}$. Wir sehen also hieraus unmittelbar, dafs die obigen Werthe von α zu grofs sind für einen absoluten Gaszustand ohne jedwede innere Arbeit. Es ist also der gewöhnlich angenommene absolute Nullpunkt der Wärme

von 273° zu klein; er mufs gröfser seyn. Nehmen wir schon den oben angegebenen Werth von α für atmosphärische Luft bei 110^{mm} Spannung, so ergiebt sich schon $\frac{1}{\alpha} = a = 274°,12$. Dieser ist schon dem wirklichen Werthe bedeutend genähert.

Noch genauere Werthe giebt uns Rankine. Derselbe verdünnte atmosphärische Luft und Kohlensäure in bedeutendem Grade; alsdann ist offenbar die innere Arbeit der Gase eine geringere, es nähert sich das Gas dem ideellen Gaszustande; hier fand nun Rankine übereinstimmend für die beiden genannten Körper

$$\alpha = 0{,}00364166$$

also

$$a = \frac{1}{\alpha} = 274°{,}6$$

und, so lange wir keine weiteren genaueren Versuche über diesen Gegenstand besitzen, werden wir diese Werthe als die der Wirklichkeit am meisten entsprechenden annehmen müssen.

II. Der Quotient aus den beiden specifischen Wärmen $\left(\varkappa = \frac{c}{c'}\right)$.

In den beiden oben aufgestellten Formeln (I) und (II) kommt zwar der Quotient aus den beiden specifischen Wärmen nicht vor; da man jedoch aus Versuchen nur c, die specifische Wärme bei constantem Drucke kennt, und c' nur mittelst des Quotienten aus c berechnet, so ist eine genaue Werthbestimmung von $\varkappa$ unerläfslich.

Aus der Geschwindigkeit der Fortpflanzung des Schalles läfst sich dieser Quotient mit grofser Genauigkeit bestimmen. Bezeichnet man nämlich diese Geschwindigkeit mit V, die Attractions-Constante mit g, und die Dichte der Luft im Verhältnifs zum Quecksilber mit d, so ist bekanntlich

$$V = \sqrt{g \frac{0{,}760}{d} \varkappa}.$$

Nach den Versuchen von Beek und Moll ist

$$V = 332^{m},25;$$

die Versuche von Bravais und Martins ergeben

$$V = 332^{m}35;$$

für unsere Zwecke führen beide Zahlen zu demselben Resultate. Ferner ist

$$g = 9{,}80896$$

und nach den neuen Angaben von Regnault

$$d = 0{,}000095115.$$

Hieraus berechnet sich denn ohne Weiteres

$$\varkappa = 1{,}4084$$

für die atmosphärische Luft.

Auf ähnliche Weise erhält man für die übrigen Gase auch andere Werthe von dem Quotienten $\varkappa$, und es berechnet sich hiernach auch die specifische Wärme für ein constantes Volum. Es folgen hier die Werthe c, $\varkappa$ und c' der gewöhnlichen Gase.

Gase	c	$\varkappa$	c'
Wasserstoff	3,4046	1,4093	2,4158
Atmosphär. Luft	0,2377	1,4084	0,1687
Stickstoff	0,2440	1,4084	0,1732
Kohlenoxyd	0,2479	1,4078	0,1760
Kohlensäure	0,2164	1,2780	0,1692
Stickoxydul	0,2238	1,2697	0,1763

Hieraus ersieht man erstlich, dafs der Quotient $\varkappa$ um so gröfser ist, als sich das Gas dem vollkommenen Gaszustande nähert, so dafs es beim Wasserstoffe am gröfsten ist. Dafs dem so seyn müsse, ersieht man aber auch aus folgender Betrachtung. Wird einem Gas oder irgend einem anderen Körper Wärme bei constantem Druck zugeführt, so wird ein Theil derselben zur Erhöhung der Temperatur, ein anderer zur Ausdehnung verwandt; und zwar ist der erste Theil $c'\,(t_2 - t_1)$, wenn t_1 die frühere, t_2 die schliefsliche Temperatur ist. Ist nun gar keine innere Arbeit vorhanden, so wird der ganze übrige Theil der Wärme $(c - c')\,(t_2 - t_1)$ zu der äufseren Arbeit der Ausdehnung verbraucht; dieſs findet dann bei dem ideellen Gaszustande statt. Bei allen

Körpern geht aber noch aufserdem ein Theil der Wärme an innerer Arbeit verloren; je weniger dieſs aber eintritt, um so gröſser wird bei derselben Wärmezuführung $(c - c')$ $(t_2 - t_1)$ seyn, und letzteres wird offenbar eintreten, wenn $\varkappa = \frac{c}{c'}$ möglichst groſs ist. Wir sind daher wohl berechtigt zu der Annahme, daſs $\varkappa$ bei allen Gasen noch zu klein ist und wir dasselbe gröſser annehmen müssen. Wir sind aber auch im Stande, mittelst der früher angegebenen Versuche von Joule und Thompson über die innere Arbeit der Gase den wirklichen Werth von $\varkappa$ zu bestimmen. — Nennen wir diesen Werth von $\varkappa$, der z. B. dem Wasserstoffe entsprechen würde, wenn dasselbe aller inneren Arbeit entbehrte, $\varkappa'$ und den aus den Versuchen gefundenen, wie er in obiger Tabelle angegeben ist, $\varkappa_1$, so ist der zur äuſseren Arbeit bei einer Erwärmung von 0^0 bis t^0 verbrauchte Theil der zugeführten Wärme

$$(\varkappa_1 - 1)\ c' . t;$$

wäre keine innere Arbeit vorhanden, so würde derselbe seyn

$$(\varkappa' - 1) . c't.$$

Nach den genannten Versuchen verhalten sich aber diese beiden Zahlen zu einander wie

$$630 : 631.$$

Hieraus ergiebt sich für Wasserstoffgas

$$\varkappa' = 1{,}3096. \quad {}^{1,4099}$$

Nehmen wir $c' = 2{,}4158$ als constant an, so würde sich für c somit der Werth 3,4052, also $c - c' = 0{,}9894$ ableiten. Für atmosphärische Luft ist nach den genannten Versuchen, wenn wir für die Buchstaben dieselben Bedeutungen beibehalten:

$$(\varkappa_1 - 1) : (\varkappa' - 1) = 174 : 175$$

Somit ergiebt sich für die Luft:

$$\varkappa' = 1{,}4107$$

oder $c' = 0{,}1687$ annehmend:

$$c = 0{,}2380$$

und

$$c - c' = 0{,}0693.$$

Die vorstehenden Resultate stimmen sehr gut mit der früheren Annahme

$$\varkappa = 1{,}41$$

überein, nur müssen wir bemerken, dafs sich bei allen Gasen nicht derselbe Werth des Quotienten $\varkappa$ ergeben kann, indem die specifischen Wärmen bei constantem Volum nicht einander gleich sind und nur alle Werthe so seyn müssen, dafs, wenn man die innere Arbeit eliminirt,

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\alpha} = 1$$

ist. Ueber Kohlensäure wollen wir hier nicht weiter sprechen, weil der experimentell bestimmte Werth von $\varkappa$ in den verschiedenen Lehrbüchern verschieden grofs angegeben wird, so dafs eine absolute Bestimmung noch nicht möglich erscheint. Von den übrigen Gasen aber besitzen wir leider noch keine Versuche, aus denen wir Schlüsse auf die Gröfse der inneren Arbeit zu machen berechtigt wären.

Im folgenden Abschnitte wird noch weiter über die wirklichen Werthe von c und c' die Rede seyn.

III. Das mechanische Wärmeäquivalent A.

Fast in allen Lehrbüchern und in allen Abhandlungen findet man die Angabe, dafs das mechanische Wärme-Aequivalent A den Werth 423 Kilogrammometer habe, d. h. dafs die Wärme, welche nöthig ist, um 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° C. zu erwärmen, gleichwerthig ist einer Arbeitsgröfse von 423 Kilogrammometern. Da die Werthbestimmung dieser Constanten von der gröfsten Wichtigkeit für die ganze mechanische Wärmetheorie ist, so kann man sich nicht verwundern, dafs zu ihrer Bestimmung die verschiedensten Versuche gemacht worden sind. Da dieselben auf den verschiedensten Principien beruhend mit gröfserer oder geringerer Genauigkeit ausgeführt sind, so ist den einzelnen Werthen auch nicht dieselbe Autorität anzuerkennen. Verhältnifsmäfsig am häufigsten ist das Lenz-Joule'sche elektrodynamische Gesetz, dafs nämlich die zum Drehen einer magneto-elektrischen Maschine verbrauchte mechanische

Kraft in die beim Durchgange der Inductionsströme durch die Drähte entwickelte Wärme verwandelt wird, zur Bestimmung der Constanten *A* angewendet worden. Mittelst dieses Gesetzes wurden von Joule die Werthe

419,3 und 400

von Quintus Icilius

399,7 und 392,8

von Favre

420 und 424

von Boscha endlich

478,2 und 396,4

abgeleitet. Die Gröfse der möglichen Beobachtungsfehler die hierbei zur Sprache kommen, machen es leicht erklärlich, dafs die verschiedenen Werthe so stark von einander abweichen; einen Schlufs auf die wirkliche Gröfse des Constanten *A* wird man aus diesen Daten zu machen nicht berechtigt seyn.

Die wichtigsten und erfolgreichsten Versuche zur Bestimmung des mechanischen Wärme-Aequivalentes machte Joule. Er comprimirte Gase und berechnete aus der hierzu verbrauchten Arbeit und der Erwärmung der Gase die Constante, indem er hierbei aber alle Beobachtungsfehler möglichst sorgfältig eliminirte, später liefs er Gase sich ausdehnen und fand so aus der Abkühlung und der geleisteten Arbeit das mechanische Wärme-Aequivalent; die 5 aus den Versuchen abgeleiteten Werthe sind:

452 437 451 447 418,

also im Mittel aus allen:

441.

Die Beobachtungen der Gröfsen sind aber offenbar nicht absolut genau, da es sich um ungemein kleine Gröfsen handelt und ein an und für sich sehr kleiner Beobachtungsfehler schon einen merklichen Einfluſs auf das Resultat ausübt.

Als die genauesten und maafsgebendsten Versuche führt Joule selbst die an, wo mechanische Arbeit, und zwar der Fall von Gewichten, dazu verwandt wurde um mittelst Rei-

bung Wasser zu erwärmen. Diese Versuche brauchen wir hier nicht näher zu besprechen [1]), da sie bereits an vielen Orten ausführlicher behandelt worden sind. Wir wollen hier nur die Resultate discutiren. Der Fall der Gewichte dauerte 35 Minuten; am Ende zeigte sich, als der Apparat zur Ruhe gekommen war, eine Erhöhung der Temperatur des Wassers im Calorimeter um 0°,5632 Fahrenheit. Die strahlende Wärme des Körpers des Beobachters war durch einen Schirm abgehalten; Schnursteifigkeit und die Spannkräfte wurden bei der Berechnung beachtet (leider ist zwar nicht die Art und Weise angegeben, wie diese letzteren bestimmt wurden), die Wärmecapacität aller einzelnen Theile des Calorimeters wurde bestimmt, und nachdem noch der Fall der Gewichte reducirt war auf den Fall im Vacuum und selbst für die geringen Erschütterungen eine kleine Gröfse ($\frac{1}{1100}$) in Abzug gebracht worden war, fand sich der Werth

$$A = 423{,}54$$

und daher findet man überall auch diesen Werth der mechanischen Wärmeconstanten angegeben. Ich glaube jedoch, dafs derselbe etwas gröfser seyn mufs. Bei der Umdrehung der Schaufelräder im Wasser wurde dieses letztere durch die Centrifugalkraft nach den Wandungen des Calorimeters getrieben, woselbst es sich rieb und erwärmt wurde; zugleich aber wurden auch die kupfernen Wände erwärmt und strahlten Wärme aus und diefs zwar in stärkerem Maafse, als wenn gleichmäfsig im ganzen Wasser, nicht aber an den Wänden stärker die Erwärmung erfolgt wäre. Es ist daher wohl denkbar, dafs mehr Wärme verloren gegangen ist, als bei der Berechnung des Aequivalents angenommen worden. Wir können uns daher keineswegs wundern und es nicht als einen Widerspruch mit diesem Resultate betrachten, wenn wir auf einem anderen Wege zu einem gröfseren Werthe der Constanten A gelangen.

Auf ähnliche Weise wie in den ebenerwähnten Versu-

1) S. 4ten Ergänzungsband dieser Ann.

chen wurde Quecksilber mittelst Schmiedeeisen gerieben und es fanden sich hieraus die Werthe

323,98 und 425,39.

Wurde Gufseisen mit Gufseisen gerieben, so ergab sich

$A = 425{,}8$ und $A = 424{,}6$.

Doch sind bei beiden Versuchen die Correctionen wegen der Erschütterungen und wegen der zur Erzeugung des auftretenden Schalles nöthigen mechanischen Arbeit zu bedeutend, so dafs diese Zahlen nur als angenäherte betrachtet werden können.

Gehen wir nun schliefslich zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes aus der Gleichung (II) über; dieser zufolge ist:

$$A = \frac{\alpha p_0 v_0}{c - c'}.$$

Setzen wir nun die früherhin allgemein angenommenen Werthe von α, von c' diejenigen ein, wie sie in Abschnitt II angegeben sind, und bedenken, dafs $p_0 = 10344{,}5$ und v_0 (d. h. das Volum der Gewichtseinheit in Kilometern) für atmosphärische Luft nach Regnault $\frac{1}{1{,}2932}$ ist, so findet man

$$A = \frac{0{,}003665 \,.\, 10334{,}5}{1{,}2932 \,.\, 0{,}0693} = 422{,}62.$$

Wir haben nun hieraus noch die Fehler zu eliminiren, die zufolge des früher Gesagten noch hierin enthalten seyn müssen. Es ist der Ausdehnungs-Coëfficient kleiner als der oben in die Rechnung gebrachte. Diefs ist ein scheinbarer Widerspruch mit der mechanischen Wärmetheorie, indem je kleiner der Ausdehnungs-Coëfficient doch auch um so kleiner die äufsere bei der Ausdehnung geleistete Arbeit ist, während doch diese um so gröfser seyn mufs, je weniger innere Arbeit zu leisten ist. Es folgt aber nur daraus, dafs je geringer die innere Arbeit bei einem Gase ist, desto mehr Kraft nothwendig ist, um die mittlere Geschwindigkeit der Molecüle zu erhöhen; d. h. es ist die specifische Wärme bei constantem Volum c' um so gröfser, je geringer die innere Arbeit ist.

Die Differenz $c - c'$, die wir bei der atmosphärischen Luft gleich 0, 0693 gesetzt hatten, beträgt also nur

$$\frac{3641,66}{3665} . 0,0693.$$

Oder was dasselbe ist, es ist

$$A = 422,62 . \frac{274,6}{272,85} = 425,33.$$

In eine weitere Discussion über diesen Gegenstand wollen wir hier nicht eingehen, namentlich nicht auf die Fragen, welche sich an die obigen Bemerkungen über die spec. Wärmen eng anschliefsen und aus denen man vieles über die der Bewegung, welche die Wärme genannt wird, zu folgern im Stande ist. Jedenfalls aber sind wir berechtigt, zufolge aller Versuche den zuletzt gefundenen Werth von A als den sichersten und genauesten zu betrachten, um so mehr, als er in sehr guter Uebereinstimmung mit dem genauesten aus den Versuchen Joule's ermittelten Werth nach der dabei gemachten Bemerkung sich befindet.

Wir wollen hier nur noch auf ein merkwürdiges Gesetz aufmerksam machen; nämlich es giebt für alle permanenten Gase, wenn wir ein gleiches Volum nehmen, die Beziehung

$$\frac{c - c'}{\alpha} = \frac{p_0 v_0}{A} = 24,298 v_0,$$

oder

$$c - c' = 24,297 \alpha v_0.$$

Da nun α für jedes genannte, der innern Arbeit entbehrende Gas gleich ist, so ist, wenn wir für ein zweites Gas die spec. Wärmen mit c_1 und c_1' bezeichnen, bei gleichem Volum:

$$c - c' = c_1 - c_1'$$

d. h., *die Differenzen der specifischen Wärmen verschiedener Gase bei gleichem Volum sind einander gleich.*

IV. Ueber die Abhängigkeit von Volum und Temperatur von der Spannung bei den Dämpfen.

Wir sahen oben, dafs streng genommen es kein einziges eigentliches permanentes Gas giebt, welches jeder in-

neren Arbeit entbehrend vollständig dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgt. Wir haben also eine solche Form für dasselbe aufzustellen, welches gerade in dem Falle auf die ursprüngliche Form

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

sich zurückzieht, wenn die innere Arbeit gleich Null ist. Diese Form ist auch schon in Gleichung (I) aufgestellt worden:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{A \frac{c - c'}{\alpha p_0 v_0}}.$$

Wenn die innere Arbeit verschwindet, so wissen wir, dafs der Exponent gleich Eins wird und alsdann haben wir das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz für permanente Gase. Es ist aber der Exponent nie absolut gleich Eins, da c und α keine constanten, sondern von der Spannung p oder der Temperatur t abhängige Functionen und hieraus ergeben sich dann alle beobachteten Abweichungen von dem genannten Gesetze. Als Ausdehnungs-Coëfficienten in der Form $1 + \alpha t$ nehmen wir stets nur den ideellen Werth

$$0{,}00364166$$

und um dieſs von dem variabeln α im Exponenten zu unterscheiden, wollen wir letzteren lieber mit dem Buchstaben μ bezeichnen; es ist also

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{A \frac{c - c'}{\mu p_0 v_0}}.$$

Aus dieser Form des Gesetzes lassen sich nun, wie wir sogleich sehen werden, alle besonderen Eigenschaften der Dämpfe erklären. Um die Uebereinstimmung desselben mit den Erfahrungen zu zeigen, wollen wir uns des Wasserdampfes bedienen, da nur über diesen hinreichend genaue Untersuchungen vorliegen und dieser auch zunächst für die Praxis den gröfsten Werth hat. Wenn wir aber die Gültigkeit des Gesetzes für den einen Dampf nachgewiesen haben, so können wir dasselbe ohne weitere Bedenken auf alle Dämpfe ausdehnen.

Zunächst wollen wir nun die Constanten bestimmen, welche in der Formel auftreten. Es war $p_0 v_0 = 8129{,}9$ für die atmosphärische Luft; nach Gay-Lussac ist das Verhältnifs der Dichte des Dampfes zu der der Luft bei 0° gleich 0,6225; somit ist für Wasserdampf

$$p_0 v_0 = 13060.$$

Um nun der Einfachheit wegen stets den Druck p in Millimetern des Quecksilberbarometers ausdrücken zu können, haben wir diese Zahl noch durch das spec. Gewicht des Quecksilbers 13,598 zu dividiren und erhalten dadurch die Zahl

$$p_0 v_0 = 953{,}879.$$

In der Formel $(1 + \alpha t)$ bedeutet, wie wir bereits bemerkt haben, α den ideellen Ausdehnungs-Coëfficienten, welcher dem absoluten Nullpunkte entspricht, so dafs wir sie auch schreiben können αT, wo T die sogenannte absolute Temperatur bedeutet.

Es bleibt nun noch übrig den Exponenten in der Formel zu bestimmen; derselbe war

$$A \frac{c - c'}{\mu p_0 v_0};$$

hierin ist die Gröfse $\frac{A}{p_0 v}$ constant und hat den Werth 0,03256. In der Gröfse $\frac{c - c'}{\mu}$ ist c' (die spec. Wärme bei constantem Volum) constant, es wächst aber mit steigendem Drucke, oder was dasselbe sagen will, mit steigender Temperatur die spec. Wärme c und der Ausdehnungs-Coëfficient μ; und zwar wächst μ rascher als die Differenz $c - c'$, es wird also der Exponent mit steigender Temperatur immer kleiner werden, d. h. der Dampf weicht um so mehr von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze ab, als sich die Temperatur erhöht; und diefs stimmt mit der Erfahrung wie wir wissen genau überein.

Es kommt nun darauf an, die Gröfse $\frac{c - c'}{\mu}$ als Function des Druckes oder der Temperatur darzustellen. Das erstere wird jedenfalls für praktische Rechnungen höchst be-

schwerlich seyn, da es so grofse und daher unbequeme Zahlen liefert; einfacher erscheint aber die Sache bei Entwickelung nach der Temperatur t.

Da wie wir sahen c' constant und bei wachsendem t doch die Differenz $c - c'$ stets im Verhältnifs langsamer zunimmt, als der Ausdehnungs-Coëfficient μ, so wird sich die Entwickelung bilden

$$\frac{c - c}{\mu} = a - bt + ct^2$$

und es finden sich alsdann, wenn man die Fairbairn'schen Versuche zu Grunde legt, für die Constanten folgende Werthe:

$$a = \frac{p_0 v_0}{A} = 30{,}701$$

$$b = 0{,}049088 = 0{,}0015989 \,.\, \frac{p_0 v_0}{A}$$

$$c = 0{,}00010054 = 0{,}000003275 \,.\, \frac{p_0 v_0}{A}.$$

Um eine Einsicht zu erlangen, wie genau unsere Formel bei diesen Werthen der Wirklichkeit entspricht, lassen wir eine Tabelle folgen; die erste Columne enthält die Temperatur t in Graden der Centesimalskale, die zweite die zugehörige Expansion des Wasserdampfes in Millimetern des Quecksilberbarometers, die dritte, die von Fairbairn und Tate beobachteten Werthe des Volums v, die vierte, die nach der Formel berechneten Werthe des Volums, die fünfte giebt alsdann die Differenzen an; die beiden letzten enthalten schliefslich die Volumina, wie sie Zeuner angiebt mit den entsprechenden Differenzen nach Fairbairn's Versuchen.

Beobachtungstemperatur $t°$ C.	Spannung p in mm.	Volum eines Kilogrammes Dampf in Kubikmetern nach Fairbairn und Tate	der gegebenen Formel	Differenz	Zeuner	Differenz
0°	4,600	—	207,365	—	207,365	—
10	9,165	—	107,805	—	107,787	—
20	17,391	—	58,717	—	58,704	—
30	31,548	—	33,384	—	33,369	—
40	54,906	—	19,745	—	19,736	—
50°	91,980	—	12,112	—	12,106	—
60	148,786	7,6325	7,6830	+0,0505	7,6788	+0,0463
70	233,083	5,0610	5,0229	—0,0391	5,0229	—0,0391
80	354,616	3,3730	3,3798	+0,0068	3,3788	+0,0058
90	525,392	2,3716	2,3299	—0,0417	2,3313	—0,0403
100°	760,00	1,6512	1,6466	—0,0046	1,6459	—0,0053
110	1075,37	1,1935	1,1861	—0,0074	1,1868	—0,0067
120	1491,28	0,8551	0,8722	+0,0171	0,8720	+0,0169
130	2030,28	0,6373	0,6525	+0,0152	0,6529	+0,0156
140	2717,63	0,4842	0,4962	+0,0120	0,4966	+0,0124
150°	3581,23	—	0,3831	—	0,3834	—
160	4651,62	—	0,2999	—	0,3002	—
170	5961,66	—	0,2379	—	0,2381	—
180	7546,39	—	0,1909	—	0,1911	—
190	9442,70	—	0,1550	—	0 1551	—
200	11688,96	—	0,1272	—	0,1272	—

Wir müssen hier zunächst noch einige Bemerkungen über die vorstehende Tabelle hinzufügen. Was zunächst die Versuche von Fairbairn und Tate betrifft, so sind dieselben bekanntlich nicht gerade bei den angegebenen Temperaturen gemacht worden, sondern 9 Versuche lagen zwischen den Temperaturgränzen 58°,21 C. und 92°,39 C. und 13 andere Versuche waren bei Temperaturen angestellt, die zwischen 117°,17 und 144°,74 C. lagen. Aus diesen 22 Versuchen wurden nun vermittelst der Interpolationsformeln die oben angegebenen Werthe ermittelt und zwar je nach der Gröfse der Temperatur-Differenzen von den nächst liegenden Werthen mittelst 3 oder 4 experimentell gefundener Werthe.

Die Werthe von v, die nach der oben angegebenen

Weise berechnet werden sollten, wurden der Einfachheit wegen ermittelt durch die Formel des Exponenten

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\alpha} = 1 - 0{,}0015989\,t + 0{,}000003275\,t^2.$$

Was nun die in der 6. Columne angegebenen Werthe betrifft, so sind dieselben der 2. Tabelle aus Zeuner's trefflichem Werke entnommen; und zwar sind sie berechnet aus der Gleichung

$$v = 0{,}001 + 31{,}1826 \cdot \frac{\frac{pu}{A}}{p},$$

wo $\frac{pu}{A}$ die Wärmemenge bedeutet, die bei der Bildung von Dampf in Arbeit verwandelt wird; sie ist, wenn man nach Clausius die Verdampfungswärme $r = 607 - 0{,}708\,t$ setzt,

$$\frac{pu}{A} = \frac{pr}{T \cdot \frac{dp}{dt}},$$

wobei noch T die absolute Temperatur oder $\frac{1}{\alpha} + t$ bedeutet.

Zeuner hat nun zur Erleichterung die Formel abgeleitet:

$$\frac{pu}{A} = B \log n \cdot \frac{T}{n},$$

wo B den Werth 30,456 hat und $n = 100$ ist. Diese Formel giebt Werthe, die von den oben angeführten nur wenig verschieden sind. Aus den obigen Resultaten könnten wir noch den Schluss ziehen, dass

$$B = \frac{p_0 v_0}{A}$$

und annähernd:

$$n = e^{p_0}$$

ist. Daraus würde sich, da u unbedenklich $= v$ gesetzt werden kann (ersteres ist die Differenz des Volums Dampf und des Volums Wasser, letzteres das Volum des Dampfes allein, also $u + 0{,}001 = v$) für den Fall, dass, $t = 0$ gesetzt wird, ergeben

$$\log n \cdot \frac{1}{\alpha} = p_0 + 1,$$

d. h. $\frac{1}{\alpha}$ würde hiernach zwischen 270 und 271° fallen.

Wie nun aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen sowol die Zeuner'schen Resultate als die aus unserer Formel berechneten Werthe gut mit den Fairbairn'schen Versuchen überein und die Differenzen zwischen den Zeuner'schen und meinen Angaben sind sehr gering und fallen zum Theil noch auf die Correcturen, die wir mit den ersteren vornehmen müfsten, um absolute Vergleichungen zu haben, indem bei jenen $A = 424$, und $\alpha = 0{,}003665$ in dieser Abhandlung aber $A = 425{,}33$ und $\alpha = 0{,}00364166$ gesetzt ist.

Unbedenklich geht aber aus allem hervor, dafs die angegebene Formel

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{1 - 0{,}0015989 t + 0{,}000003275 t^2}$$

die Abhängigkeit zwischen Spannung, Temperatur und Volum in vollständiger Weise darstellt und zugleich nachweist, dafs das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz nur ein besonderer Fall von dem allgemeinen ist, indem wir nur die innere Arbeit gleich Null setzen, d. h. die Gröfsen b und c in der Entwickelung des Exponenten verschwinden lassen; alsdann haben wir ja die für permanente Gase längst bekannte Formel

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} = 1.$$

Unsere Formel hat also den Vorzug vor der Zeuner'schen, dafs sie durch ein bekanntes Gesetz, das für permanente Gase gilt, aus dem allgemeinen für alle gasartigen Körper gültigen Gesetz in das bekannte Mariotte-Gay-Lussac'sche übergeht.

Den Exponenten

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu}$$

hätten wir auch als Function des Druckes ja entwickeln können. Hierbei würden wir aber auf für das praktische Rechnen sehr unbequeme Formeln gekommen seyn.

Indem wir den Gröfsen p_0, v_0, μ, c und c' andere Werthe beilegen, d. h. die Coëfficienten der Entwickelung des Exponenten anders bestimmen, gilt obiges Gesetz für jede Art von Dämpfen.

Als Bestätigung des Gesetzes, dessen Folgerungen für die ganze Theorie der Dämpfe sehr wichtig sind und über das wir uns demnächst noch weiter verbreiten werden, können wir noch folgende Bemerkung ansehen. Für $t = 100^c$ haben wir

$$\frac{A}{p_0 p_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} = 0{,}87286.$$

Nehmen wir nach Holtzmann $\mu = 0{,}004233$ und nach Regnault $c = 0{,}4750$, so ergiebt sich, da $\frac{A}{p_0 v_0} = 0{,}03256$ für Wasserdampf ist, $c' = 0{,}3608$, oder $x = \frac{c}{c'} = 1{,}317$, welches Resultat nach den obigen Bemerkungen gut stimmt, da der Quotient kleiner als 1,41 seyn mufs. Auf weitere Erörterungen hierüber können wir hier noch nicht eingehen.

IV. *Die Thermoelektricität, ihrem Ursprunge nach, als indentisch mit der Contactelektricität betrachtet; von M. Avenarius.*

Der erste Gedanke, auf welchen, nach Entdeckung der Thermoelektricität, die von Seebeck [1]) aufgestellte Reihe führen mufste, war eine Abhängigkeit dieser von der Reihe Volta's zu finden. Aber weder dann, noch viel später, als die Thermoreihe durch Versuche von Becquerel, Cumming, Hankel [2]) und mehreren Andern vervoll-

1) Seebeck, Denkschrift der Berliner Akademie von 1822 und 1823.

2) Becquerel, *Ann. de Chim. et de Phys. F. XLI.* Cumming, *Annals of Phil. Sept.* 1823. Hankel, Pogg. Ann. Bd. LXII.

ständigt wurde, gelang es hier irgend einen Zusammenhang aufzudecken. Naturgemäfs wandte man sich zur Wärme [1]), als dem Quell der Thermoelektricität, und suchte in der verschiedenen Leitungsfähigkeit, Ausstrahlung u. s. f. die Ursache der Ströme. Mit der Arbeit von Magnus [2]) fielen aber alle diese Vermuthungen zusammen; die Thermoelektricität war als unabhängig von der Fortpflanzungsart der Wärme festgestellt, vom Contact allein war die Erklärung der Thermoströme zu fordern. —

Die späteren Versuche, wie die von Thomson [3]) und Matthiessen [4]), wo neue Thermoeisen aufgestellt wurden, oder die von Svanberg [5]) und Thomson [6]) wo die Umkehr des Stromes, als von der Temperatur beider Löthstellen bedingt, festgestellt war, oder endlich der, von Thomson so genannte, »neutrale Punkt«; alles diefs vergröfserte die Zahl der zur Thermoelektricität angehörigen Thatsachen, ohne auf irgend eine Weise den Ursprung der Thermoströme nachzuweisen. Auf den letzten, den neutralen Punkt, glaube ich etwas ausführlicher eingehen zu müssen. In der zuletzt citirten, umfassenden Arbeit, wo die Bewegung der Wärme den Hauptinhalt bildet, ist auch ein Theil den Thermoströmen gewidmet. Hieraus will ich Thomson's eigene Worte anführen, welche die Entstehung des Begriffs »neutraler Punkt« und seine experimentelle Ermittelung zu erklären bestimmt sind. Auf Seite (653) sagt er Folgendes:

»Cumming fand, dafs in einigen Fällen, bei Erhaltung der einen Löthstelle bei einer constanten Temperatur und der allmählichen Erwärmung der anderen, eine elektromotorische Kraft erzeugt wird, die anfangs bis zu einem Maximum wächst, dann wieder sinkt, bei einer bestimmten Temperatur der Löthstelle verschwindet, und in die entgegen-

1) Wrede, Pogg. Ann. Bd. LV.
2) Magnus, Pogg. Ann. Bd LXXXIII.
3) Thomson, *Report of the British Association* 1855.
4) Matthiessen, Pogg. Ann. Bd. CIII.
5) Svanberg, Pogg. Ann. Ergänzbd. III. 1853.
6) Thomson, *Phil. Trans.* 1856, *T. III.*

gesetzte Richtung übergeht, wo, mit der weiteren Erhöhung der Temperatur, sie auch an Gröfse immer zunimmt. Es ist klar, dafs diese Temperatur der erwärmten Löthstelle, in dem Falle, wo die elektromotorische Kraft ihr Maximum erreicht, gerade die Temperatur ist, bei welcher die Metalle thermoelektrisch neutral gegen einander sind«. Ueber die Art der Beobachtung drückt er sich folgendermafsen aus: »Der Weg, welchen ich bei meinen Versuchen einschlug, war: Die Temperatur eines Bades, (in welcher die Löthstelle sich befand) so lange zu erhöhen, bis die Galvanometernadel einen merkbaren Ausschlag gab, dann, mit dem Erwärmen dieses Bades fortgehend, auch die Temperatur des andern Bades zu erhöhen, und das dermafsen, um eine möglichst constante Temperaturdifferenz beizubehalten. Sobald die Nadel nach der entgegengesetzten Seite ausschlug, wurden die Thermometer zum sinken gebracht, bis sie von dieser entgegengesetzten Ablenkung zurückzukehren begann. Wenn die Nadel dem Nullpunkt sich näherte, liefs man die Thermometer langsamer sinken, indem doch die Temperaturdifferenz auch hier möglichst constant blieb. Der Stand der Thermometer wurde abgelesen, wenn noch ein merkbarer Ausschlag der Nadel zu sehen war, wenn dieselbe auf Null stand, und bei dem ersten merkbaren Ausschlage auf die entgegengesetzte Seite. Das Mittel aus den beiden Thermometerständen, bei welchen keine Ablenkung Statt fand, oder aus denen zuerst und zuletzt abgelesenen, oder das Mittel aus allen diesen Temperaturen ist zur Bestimmung des neutralen Punktes der Metalle genommen.« Darnach führt Thomson eine Versuchsreihe von Smith an, wo, bei der Aenderung der Temperatur von 50 bis 185½°, diese Summe für Blei und Platin zwischen 120¾ und 123° fällt, also annähernd constant angenommen werden kann.

Das, in solcher Weise sich fortwährend anhäufende, die Thermoströme betreffende, Material diente bis jetzt mehr zur Verdeckung als zur Aufklärung der Ursache dieser Ströme. Sonderbar mufs es besonders daher erscheinen, da doch der einmal einzuschlagende Weg angezeigt war.

Bis jetzt ist nur eine Arbeit, von dem Princip der Contacttheorie ausgehend, erschienen, nämlich diejenige von Hrn. Gaugain [1]). Aber abgesehen davon, dafs die Formeln in derselben, durch einen mir unbekannten Umstand, den eigenen Beobachtungen nicht entsprechen, so erklärt sie auch viele, bei den Thermoströmen vorkommende Erscheinungen nicht. — Das berechtigte mich die Frage wieder aufzunehmen.

Die bei Berührung zweier Metalle erzeugte elektromotorische Kraft ist, wie bekannt [2]), nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der physischen Construction dieser Metalle bedingt, und eine Ursache welche Aenderungen in dieser letzten hervorbringt, übt unumgänglich auch auf die elektromotorische Kraft eine Wirkung aus. Zu diesen Ursachen gehört aber die Wärme, folglich ist die, bei Berührung entwickelte, elektromotorische Kraft als eine Function der Wärme zu betrachten.

Diese Function, nach den Potenzen der Temperatur in eine Reihe entwickelt, giebt eine Gleichung von der Form

$$E = a + bt + ct^2 + \ldots \quad (1)$$

wo E die elektromotorische Kraft, t die Temperatur, a, b, c, constante, von der chemischen und physischen Beschaffenheit der betrachteten Metalle abhängige Gröfsen sind.

Bei den Thermoströmen haben wir zwei solcher Berührungs-oder Löthstellen. Wenn die Temperatur der einen t_1, der anderen t_2 ist, so sind die ihnen entsprechenden elektromotorischen Kräfte:

$$(2)\quad E_1 = a + bt_1 + ct_1^2 \ldots,\quad E_2 = a + bt_2 + ct_2^2 + \ldots$$

Da aber diese, im allgemeinen, einander entgegen wirken, so wird die, den Strom erzeugende, elektromotorische Kraft durch die Differenz dieser beiden ausgedrückt, d. h. durch E bezeichnet, wird sie der Gleichung

1) Gaugain, *Ann. d. Chim. et de Phys. T. LXV.* 1862.

2) Davy, *Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXIII.* Walcker, Pogg. Ann. Bd. IV. Seebeck, Pogg. Ann. Bd. VI. Ritter, Gilb. Bd. IX. Magnus, Pogg Ann. Bd. LXXXIII. Thomson *Phil. Trans. T. III.* 1856.

(3) $E = b(t_1 - t_2) + c(t_1^2 - t_2^2) + \ldots$,

genügen. Die Gröfse der Constanten a, b, c, ... folglich auch die in Betracht zu ziehende Zahl der Glieder, kann nur durch's Experiment bestimmt werden. Wenn die ersten zwei Glieder (Form. 1) genügten, würde $E = b(t_1 - t_2)$ seyn, eine Gleichung die nicht den Beobachtungen entspricht. Bei der Zuziehung noch eines Gliedes, stellt sich die Formel

(4) $E = (t_1 - t_2)[b + c(t_1 + t_2)]$

heraus, welche nicht nur die bekannten Thatsachen der Thermoströme erklärt, sondern auch mit denen, später anzuführenden Versuchen über die Aenderung der elektromotorischen Kraft, vollkommen übereinstimmt. Was diese Thatsachen anbelangt, so ist leicht einzusehen, dafs, bei t_2 constant, die elektromotorische Kraft E, innerhalb gewisser Gränzen der Temperaturerhöhung t_1, als der Temperaturdifferenz proportional anzunehmen ist; wo diese Gränzen, von der Gröfse c gegen b bedingt, nur im Fall $c = 0$ aufser Betracht kommen können, und schon eine strenge Proportionalität eintritt.

Beim Ausbleiben des Stromes ist $E = 0$, oder

(5) $0 = (t_1 - t_2)[b + c(t_1 + t_2)]$;

eine Gleichung, welcher zwei andere

(6) $t_1 - t_2 = 0$ und

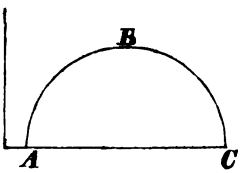
(7) $b + c(t_1 + t_2) = 0$

genügen. Gleichung (6) spricht das bekannte Factum des Ausbleibens des Stromes bei gleichen Temperaturen der Löthstellen aus. Gleichung (7), in der Form $(t_1 + t_2) = -\frac{b}{c}$ ausgedrückt, giebt Aufschlufs über den, schon oben angeführten, von Thomson so genannten neutralen Punkt.

Um das Besprochene anschaulich zu machen, mögen die Temperaturen der einen Löthstelle, — die Abscissen, (die Temperatur der anderen als constant betrachtet) die, dem ganzen Thermoelement entsprechenden, elektromotorischen Kräfte die Ordinaten darstellen, dann wird das Gesetz der

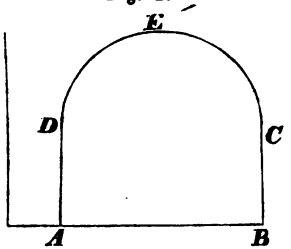
Aenderung dieser Letzteren sich durch eine Curve (Fig. 1) von der Form ABC ausdrücken lassen[1]).

Fig. 1.



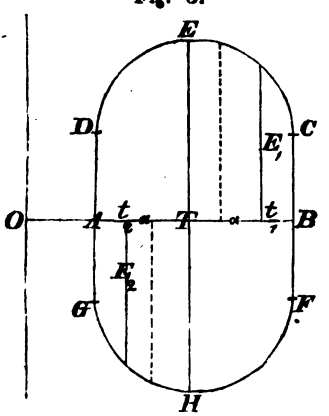
Da aber die ganze elektromotorische Kraft sich aus der Differenz der Kräfte der beiden Löthstellen bildet, so wird, wenn die eine von ihnen eine constante Gröfse z. B. gleich AD ist (Fig. 2), sich die Aenderung der elektromotorischen Kraft der anderen, erwärmten Löthstelle durch die Curve DEC, vollkommen mit der Form der früheren übereinstimmend, ausdrücken.

Fig. 2.



Die elektromotorische Kraft der anderen Löthstelle mufs bei ihrer Erwärmung denselben Veränderungen unterworfen seyn, folglich auch durch dieselbe Curve dargestellt werden. Da sie aber einander entgegen wirken, so mag, zur leichteren Uebersicht, der aus ihrer Differenz entstehenden elektromotorischen Kraft, die der ersten Löthstelle entsprechende Curve DEC, die der zweiten GHF (Fig. 3) seyn.

Fig. 3.



Das Ausbleiben des Stromes kann nur dann stattfinden, wenn die elektromotorischen Kräfte beider Löthstellen gleich sind. Dafs gleiche Temperaturen dieser Forderung genügen, ist aus der Zeichnung leicht zu ersehen, wir lassen daher diesen Fall aufser Betracht. Wird dagegen die zweite Löthstelle bei der Tem-

1) Ich beschränke mich hier auf den Fall des Maximums, weil die Auseinandersetzung des entgegengesetzten Falls, des Minimums, sich von der hier anzuführenden gar nicht unterscheidet.

peratur OA constant gehalten, also die ihr entsprechende elektromotorische Kraft AG seyn, so wird die erste bis zur Temperatur OB erwärmt werden müssen, um den Strom verschwinden zu machen. Bei der Erwärmung der zweiten bis t_2 (d. h. Ot_2), wird dasselbe durch das Erkalten der ersten bis t_1^0, erzielt, wenn auch dann die elektromotorischen Kräfte E_1 und E_2 einander gleich sind. Und da die elektromotorischen Kräfte, welche den Temperaturen $t_2 + \alpha$ und $t_1 - \alpha$ entsprechen, bei jeder Gröfse von α (den Thomson'schen Versuchen zufolge) untereinander gleich bleiben, so wird $t_1 + t_2$ eine constante, durch $2T$ auszudrückende Gröfse seyn. Mit anderen Worten die Krümmung unserer Curve wird nach beiden Seiten des Maximums (was dem Thomson'schen neutralen Punkte entspricht) gleich seyn; wo dieſs Maximum durch die Temperatur $+\frac{t_1+t_2}{2}$ bestimmt wird, oder der Formel (7) zufolge durch $T = -\frac{b}{2c}$.

Wenn dieses Maximum der elektromotorischen Kraft aus der Gleichung (1) gefunden werden sollte, müfste der erste Differentialcoëfficient gleich 0 gesetzt werden, woraus die Gleichung $0 = b + 2ct$, oder für die Temperatur dieselbe Gröfse $T = -\frac{b}{2c}$ folgen würde. Ob es sich hier um ein Maximum oder Minimum handelt, mufs bekanntlich der zweite Differential-Coëfficient entscheiden; es wird c negativ dem ersten, c positiv dem zweiten Falle entsprechen.

Da die Richtung des Stromes nur von der relativen Gröfse der elektromotorischen Kräfte beider Löthstellen bedingt ist, so ist dieselbe bei beliebiger Temperatur dieser letzteren aus der Zeichnung so leicht zu ersehen, dafs ich hier nur den Fall der Stromesumkehrung betrachte. Wird die eine Löthstelle constant bei der Temperatur t_2 gehalten (also die ihr entsprechende elektromotorische Kraft E_2 seyn), die andere, von dieser Temperatur ausgehend, erwärmt, so wird diese letzte die Richtung des Stromes

bestimmen. Bis zur Temperatur T wird die Ablenkung der Nadel zunehmen, von hieraus bis t_1 abnehmen, bei dieser Temperatur auf Null zeigen, und bei weiterer Erwärmung einen entgegengesetzten Ausschlag geben. Dafs die Metalle bei der Temperatur der Stromesumkehrung noch gar nicht ihre Stellung gegen einander in der Thermoreihe umzukehren brauchen, wie einige Physiker [1]) zu glauben scheinen, ist aus dem eben Angeführten ersichtlich.

Die Versuche.

Ich verdanke der Güte des Hrn. Prof. Magnus die Möglichkeit die Versuche ausgeführt zu haben, sie wurden in seinem physischen Laboratorium angestellt. Diesen Versuchen lag der Zweck zu Grunde die Zahl der Glieder der Formel (3) zu bestimmen. Der einfachste hier einzuschlagende Weg war: die nach der Formel (4) berechneten Werthe der elektromotorischen Kräfte mit den beobachteten zu vergleichen, und das Thomson'sche Gesetz durch neue Versuche zu prüfen. Diefs Letztere fand ich auch für nothwendig; denn obgleich Thomson's Angaben sich von -30 bis $+300^{\circ}$ erstrecken, so geben sie keinen Aufschlufs über den Grad der Genauigkeit, mit welcher die Temperatur des neutralen Punkts bestimmt wurde; aufser der, schon oben genannten, von Smith ausgeführten Versuchsreihe, führt Thomson keine an.

Die untersuchten Metalle waren: 1) Kupfer mit Eisen, 2) Silber mit Zink, 3) Platin mit Blei und 4) Silber mit Eisen. Da die Art der Beobachtung überall dieselbe blieb, so wird die Beschreibung des eingeschlagenen Weges beim einzelnen Fall auch das allgemeine Verfahren erörtern. Ich wähle dazu die Versuche mit Silber und Eisen, weil hier die Temperatur des Maximum, durch ihre günstige Lage zwischen den Gränzen der Temperaturbeobachtungen, eine klarere Uebersicht der Aenderung der elektromotorischen Kraft zu geben vermag.

1) Hankel, Pogg. Ann. Bd. LXII.

Ein Silberdraht wurde an beiden Enden an Eisendrähte gelöthet und dann durch zwei gebogene Glasröhren so geführt, dafs die Löthstellen unweit der Biegungen sich befanden. In jede der Röhren war ein Thermometer eingesenkt, die Kugel desselben möglichst nah zur Löthstelle gebracht und dann die Oeffnungen der Röhren mit Watte verstopft. Die Glasröhren selbst befanden sich in kupfernen Gefäfsen, die als Luftbäder dienten, und wurden in den Oeffnungen des Deckels durch Korke festgehalten, und dadurch am Berühren des Bodens gehindert. Das erwärmen geschah mittelst eines einfachen Bunsen'schen Brenners, wobei das Ausströmen des Gases durch Hähne und Schlauchklemmen regulirt wurde. Um die veränderliche Einwirkung der Luft auf die Gefäfse zu beseitigen, wurden die Letzteren von Pappschirmen umgeben.

In welchem Grade das benutzte Luftbad brauchbar sey — zeigt die folgende Tabelle, wo es versucht wurde, die Temperatur während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 176° zu erhalten.

I.

Zeit	Temperatur	Differenz von 176°.
11 Uhr 0 Minuten	175,6	— 0,4
2′	176	0
5′	175,7	— 0,2
7′	176,3	0,3
10′	176	0
12′	175,9	— 0,1
15′	175,3	— 0,7
17′	175,6	— 0,4
20′	175,5	— 0,5
22′	175,5	— 0,5
24′	175,8	— 0,2
26′	176,3	— 0,3
23′	176,7	0,7
30′	177,1	1,1

D. h. die Abweichung beträgt höchstens 1,1°.

Die Enden der Eisendrähte waren zu einem Spiegelgal-

vanometer (von Wiedemann)[1]) geführt, und die Ablenkungen, auf bekannte Weise, an einer, mit umgekehrten Zahlen beschriebenen Skale abgelesen. Die einer Ablenkung entsprechenden Skalentheile wurden unmittelbar, als die Gröfse der elektromotorischen Kraft darstellend, betrachtet; d. h., als Einheit wurde die den Spiegel um einen Theilstrich ablenkende elektromotorische Kraft angenommen.

Es wurden zwei Reihen von Beobachtungen gemacht.

1. Die erste bestand darin, dafs, bei einer annähernd constanten Temperatur der einen Löthstelle, die andere erwärmt, und die, jeder Aenderung der Temperatur auf 5° entsprechende Ablenkung des Spiegels abgelesen wurde. (Wenn die, durch Erschütterungen der Strafse, zuweilen eintretenden Schwankungen des Spiegels es nicht verhinderten). So wurde die Temperatur etwas über 300° gesteigert und dann wieder zum Sinken gebracht, wobei dieselbe Art Ablesung erfolgte. In beiden Fällen liefs man die Aenderungen der Temperatur möglichst langsam vor sich gehen. Das Mittel aus den, für jede bestimmte Temperatur abgelesenen, Skalentheilen, beim Steigen und Sinken derselben, diente zur Aufstellung der einen Versuchsreihe. Ich führe hier einen Theil dieser Reihe an, wo t die Temperatur, E die beobachtete elektromotorische Kraft, E' die später, nach der unten angeführten Formel, berechnete bezeichnet. Da die mittlere Temperatur der kalten Löthstelle 19° war, so sind die von a angeführten Zahlen für diese Gröfse der Temperatur berechnet. Nach 160° (der warmen Löthstelle) war diese Temperatur etwas gesunken, stieg dann wieder, und hatte in der Nähe von 300° einen fühlbaren Ueberschufs über die mittlere Temperatur erlangt. Da diefs Thermometer nur einige Mal abgelesen wurde, so kann ich nichts Bestimmteres darüber aussagen. Um die daraus folgenden Fehler bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft in Erwägung zu ziehen, sind in

1) Wiedemann, Galvanismus und Elektromagnetismus.

der Columne *b* diese berechneten Werthe für 18° und in *c* für 21° angegeben.

II.

		E^1		
t	*E*	*a*	*b*	*c*
300	258	264,9		258,1
290	270	275,4		269,5
280	283	284,6		
260	297	298,4	296,2	
250	304,5	303	305	
240	308	306,2	309	
230	311	307,8	310,9	
220	311,3	308,1	311,1	
210	309	306,9	309,9	
200	307	304,2	307,1	
190	302	299,9	302,96	
180	296	294,2		
170	286	287,2		
160	279	278,7		
150	271	269,6		
140	258	256,8		
130	244	243,7		
120	229	229		
110	213	315,3		
100	195	195,7.		

2. Bei der zweiten Versuchsreihe wurden beide Löthstellen ungleich erwärmt, bis der Strom verschwand, dann die Temperatur einige Zeit constant erhalten und die Thermometer abgelesen. In der hier folgenden Tabelle bezeichnen: t_1 die Temperatur der einen Löthstelle, t_2 die der anderen, $\frac{t}{2}$ ihre halbe Summe, *D* die Differenz der mittleren halben Summe von den beobachteten

III.

t_1	t_2	$\frac{s}{2}$	D	
260	186	223	— 0,49	
289	158	223,5	— 0,01	
304	145,5	224,8	+ 1,31	
302	145	223,5	— 0,01	
312	135,5	223,75	+ 0,26	
312	136	224	+ 0,41	Mittlere halbe
310	138,5	224,25	+ 0,76	Summe
328	118	223	— 0,49	= 223,49.
256	190	223,25	— 0,24	
284	260	222	— 1,29	
293,5	253,5	223,75	+ 0,26	
295	251	223	— 0,45	
200	247	223,5	+ 0,01	

Die Differenz übersteigt nur in zwei Fällen 1°, was bei der Unmöglichkeit die Temperaturen beider Löthstellen längere Zeit constant zu erhalten, für die vollkommene Uebereinstimmung mit dem Thomson'schen Gesetze spricht.

Die beiden letzten angeführten Versuchsreihen dienten zur Bestimmung der Constanten b und c. Aus der Versuchsreihe II wurden 10 Temperaturablesungen und die ihnen entsprechenden Ablenkungen in die Gleichung (4) eingeführt, diese Gleichungen summirt und dadurch die Formel $2602{,}2 = 1365\,b + 257175\,c$ erhalten. Die Versuchsreihe III gab, der Formel (7) zufolge, für die Temperatur des Maximum's $223{,}49 = -\frac{b}{2c}$. Nach diesen zwei Gleichungen wurden

$$b = 3{,}29424, \quad c = -0{,}00737$$

gefunden. Und folglich für die Berechnung der elektromotorischen Kraft die Gleichung

$$E = (t_1 - t_2)[3{,}29424 - 0{,}00737\,(t_1 + t_2) \qquad (8)$$

erhalten. Auf gleiche Weise entstanden für Kupfer und Eisen die folgenden Versuchsreihen:

der Columne *b* diese berechn
c für 21" angegeben.

190°	103,5	
180	100,5	100,25
170	96,5	
160	92,1	92,4
150	87,5	
140	82,7	82,69
130	78	
120	73	72,9
110	66	
100	60	60.

V.

t_1	t_2	$\frac{s}{2}$	D	
307	245	276	+ 0,2	Mittlere halbe Summe = 275,8.
307,5	243,3	275,4	— 0,4	
309,4	240,1	274,7	— 1,1	
313	232	276	+ 0,2	
309,2	241	275,1	— 0,7	
298	253,2	275,6	— 0,2	
300	251	275,5	— 0,3	
299,5	252,5	276	+ 0,2	
295	257,3	276,1	+ 0,3	
297	257	277	+ 1,2	
289	266	277,1	+ 1,3	
290,9	260,9	275,9	— 0,1	
286	269	277,5	+ 1,7	
291	260,3	275,7	— 0,1	

Aus welchen

$$E = (t_1 - t_2)[0{,}9653 - 0{,}00175(t_1 + t_2)], \quad (9)$$

und für die Temperatur das Maximum $T = 275{,}8$ gefunden wurde.

Für Silber und Zink waren die Versuchsreihen:

VI.

t	E	E_1	t	E	E_1
100	— 0,9	— 1,1	160°	12,3	
	— 2,9		170	16,8	17,46
	— 3,5	— 3,6	180	21,1	
	— 4,5		190	26,4	27
	4,5	— 4,48	200	32	
	4,2		210	38	38,36
	— 3,5	— 3,58	220	44,5	
100	— 2,4		230	51,3	51,3
110	— 1	— 1	240	59,2	
120	+ 0,5		250	67,1	66,1
130	+ 3,2	+ 3,5			
140	+ 5,5				
150	+ 9	+ 9,7			

VII.

t_1	t_2	$\frac{s}{2}$	D.	
113	25	69	0,7	
110	27	68,5	— 1,2	
149	— 10	69,5	— 0,2	
143	— 4	69,6	— 0,1	Mittlerer Werth der halben Summe = 69,7.
148	— 8,7	69,6	— 0,1	
131,8	— 8	69,9	0,2	
140	1,7	70,8	1,1	
127	12	69,8	0,1	
125	16,2	70,5	0,8	

Aus ihnen wurde die Gleichung

(10) $E = (t_1 - t_2)[-0{,}298734 + 0{,}002143(t_1 + t_2)]$

erhalten und für die Temperatur des Minimum die Gröfse $T = 69{,}7$ gefunden. Dafs hier ein Minimum Statt findet, ist aus dem Zeichen von c zu ersehen, woher denn die, die elektromotorische Kraft darstellende Curve convex seyn wird.

Für Platin und Blei bekam man die Versuchsreihe:

VIII.

t	E	E_1	t	E	E_1
280	365	369	120	79,6	76,7
270	340		110	68	
260	319	321	100	56	55,2
250	297		90	46	
240	277	276,3	80	37	36,6
230	256,5		70	28	
220	235,5	235	60	20	20,1
210	218		50	13	
200	198	196,7	40	8,8	9,4
190	183		30	4,6	
180	163,5	162	25	2,7	2,4
170	149				
160	132,5	130	6	— 3	— 3·1
150	117		5,2	— 3,5	
140	103	102,25	3	— 4	— 3,9
130	92		2	— 4	
			0	— 4,6	— 4,4
			— 2	— 5,2.	

Hier liefs sich kein Maximum oder Minimum durch's Experiment nachweisen, denn bei Steigerung der Temperatur von 0 bis 300° nahm die Ablenkung immer zu und das rascher als die Temperatur. Obgleich nun diefs Element auch unter 0 bis — 15° untersucht wurde und die Ablenkungen bis — 3° derselben Abnahme folgten, so konnte man unter dieser Temperatur, wegen der zu kleinen Aenderungen der elektromotorischen Kraft, nichts Bestimmtes aussagen. Um zwei Gleichungen für die Berechnung der Gröfsen b und c zu erhalten, wurden, mittelst der Versuchsreihe VIII, 20 Gleichungen nach der Formel (4) gebildet, zu 10 zusammen addirt und aus den so gefundenen Gleichungen

$$511{,}8 = 709\,b + 89781\,c,\quad 268 = 221{,}1\,b + 55061{,}2\,c$$

die Werthe b und c bestimmt.

Das gab für diese Metalle die Formel

$$E = (t_1 - t_2)[0{,}085 + 0{,}0046\,(t_1 + t_2)];$$

nach welcher, im Fall auch unter 0° eine Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten Werthe, wie's über 0 Statt findet, anzunehmen wäre, das Minimum bei — 22,96° zu suchen sey.

Aus allem Gesagten glaube ich den Schlufs führen zu können, dafs die Elektricität durch Berührung, als eine Function der Temperatur, eine vollständige Aufklärung aller die Thermoströme betreffenden Thatsachen liefert, und dafs bei den von mir untersuchten Metallen, in den Gränzen der gemachten Temperaturbeobachtungen, diefs eine Function zweiten Grades ist.

V. *Ueber die Einwirkung des Iodmethyls auf Iodstickstoff; Zusammensetzung desselben und über eine neue Iodstickstoffverbindung;*

von Dr. Stahlschmidt.

In diesen Annalen habe ich vor einiger Zeit eine kurze Notiz über die Einwirkung des Iodmethyl auf Iodstickstoff mitgetheilt und bin jetzt im Stande die Resultate dieser Untersuchungen zu vervollständigen. Der Iodstickstoff, welchen ich zu dieser Arbeit verwendet habe, wurde auf folgende Weise erhalten. Ein Viertelpfund Iod wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung im Ueberschufs versetzt und der dadurch entstandene Iodstickstoff vollständig durch eine gröfsere Menge kalten Wassers ausgefällt. Durch Decantiren wurde die Flüssigkeit vom Niederschlage getrennt und letzterer so oft mit neuen Mengen Wasser gewaschen und dieses abgehebert, bis dasselbe frei von Ammoniak war. Der auf diese Weise erhaltene Iodstickstoff, wurde in einen Stehkolben gespült, das sich nach einer halben Stunde Ruhe

abgeschiedene Wasser nochmals entfernt und alsdann dem Iodstickstoff ein Ueberschufs von Iodmethyl zugefügt. Nach kurzer Zeit beginnt die Einwirkung, daran erkennbar, dafs sich eine Menge Stickstoffblasen entwickeln. Dieselbe ist nach 24 Stunden beendigt und an Stelle des Iodstickstoffs findet sich am Boden eine braune Flüssigkeit, welche zum Theil aus überschüssigem Iodmethyl besteht. Das über dieser braunen Flüssigkeit befindliche Wasser reagirt sauer und enthält freie Iodwasserstoffsäure und Iodammonium.

Wird die braune Flüssigkeit, welche deutlich ausgebildete Krystalle enthält, von dem überstehenden Wasser getrennt und mit siedendem absoluten Alkohol längere Zeit gekocht, so löst sie sich fast vollständig auf, und es bleibt nur eine sehr geringe Menge einer ziegelrothen Verbindung, zuweilen aber auch ein schmieriger iodreicher Körper zurück. Beim Abkühlen und ruhigen Stehen der alkoholischen Lösung scheiden sich kleine grüne stark glänzende Krystalle aus, welche die von Schabus [1]) beschriebene Form des von Welzien [2]) entdeckten Tetramethylammoniumpentaiodids besitzen. Hr. Prof. Rammelsberg, welcher dieselben gemessen hat, fand, dafs sie zwei- und eingliedrige Oktaëder sind, bestehend aus dem vorderen Augitpaar o und dem hinteren o', dessen Seitenkanten durch das verticale Prisma p und dessen Endkanten durch die basische Endfläche c abgestumpft sind. Die Messungen gaben:

$o : o'$ Seitenkanten	$= 84° 50'$
$p : p'$ an a	$= 94{,}0$
$p : p'$ an b	$= 86{,}0$
$p : c$	$= 103\ 40$
$o : c$	$= 143\ 12$
$o : p$	$= 139\ 30$
$o' : c$	$= 131\ 20$
$o' : p$	$= 125\ 10$

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie d. W. 1855 und Rammelsberg die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie, Leipzig 1857, S. 214.

2) Liebig's Annalen Bd. 91, S. 33 und Bd. 99, S. 1.

0,4115 Grm. der getrockneten Krystalle in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Höllenstein gefällt gaben, 0,68 Grm. geschmolzenes Iodsilber, welches 89,31 Proc. Iod entspricht. Das Tetramethylammoniumpentaiodid verlangt 89,56 Proc. Jod; es geht somit aus der Analyse, sowie aus den krystallographischen Bestimmungen zur Genüge hervor, dafs der Körper Pentaiodid ist.

Dampft man die erste Mutterlauge weiter ab, und läfst die Flüssigkeit über Nacht stehen, so scheidet sich noch eine geringe Menge Pentaiodid aus, gleichzeitig aber mit demselben zolllange sehr dünne Krytalle von dunkelrother Farbe. Dieselben sind sehr zerbrechlich, lösen sich leicht in siedendem Alkohol und scheiden sich beim Erkalten der Lösung in glänzenden gelben Blättchen aus. Sie besitzen den charakteristischen Geruch des Iodoforms und ebenso die sämmtlichen Eigenschaften desselben:

1,0865 Grm. gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 1,9465 Grm. Iodsilber = 96,8 Proc. Jod. Das Iodoform verlangt 96,7 Proc. Jod.

Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch kleinere Mengen von Iodoform und Pentaiodid und es bleibt zuletzt eine schwarzbraune iodreiche Flüssigkeit zurück, auf welche ich weiter unten zurückkomme.

Hat man bei der Darstellung des Iodstickstoffs letzteren nicht gut ausgewaschen, so dafs die Flüssigkeit noch Ammoniak enthält, oder setzt man dem ausgewaschenen Iodstickstoff noch Ammoniak und dann Iodmethyl zu, so treten dieselben Erscheinungen ein. Die braune Flüssigkeit durch Destillation vom überschüssigen Iodmethyl befreit, löst sich mit Zurücklassung kleiner Mengen der vorhin erwähnten rothen Substanz vollständig in Alkohol auf und liefert beim Erkalten Krystalle von Pentaiodid und eines andern Körpers, welcher sich in blattförmigen gerippten röthlichen Krystallen ausscheidet. Je nach der Concentration der alkoholischen Lösung erhält man die beiden Körper in verschiedenem Verhältnifs gemengt. Auf mechanischem Wege müssen sie getrennt werden. Die concentrirte

Mutterlauge liefert meistens nur Krystalle von Pentaiodid, während die davon erhaltene eingedampfte Mutterlauge fast nur den rothen Körper auskrystallisiren läfst. Bei diesem Verfahren bildet sich kein Iodoform.

Die rothen Krystalle sind sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in gewöhnlichem Alkohol, Aether und Wasser. Die heifs gesättigte Lösung desselben in absolutem Alkohol, scheidet beim Erkalten feine Nadeln aus, welche häufig federartig gruppirt sind. Dieselben nochmals umkrystallisirt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, sind vollkommen rein und von schwefelgelber Farbe. Sie riechen ganz wie Iodoform und schmecken süfs und gewürzhaft, so dafs ich sie anfänglich für solches hielt. Ihre Krystallform und die Schwerlöslichkeit in Alkokol unterscheiden sie aber hinlänglich von demselben.

1) 0,2622 Grm. in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben 0,438 Grm. Iodsilber.
2) 0,3664 Grm. gaben 0,61 Grm. Iodsilber.
3) 0,1855 Grm. gaben 0,3086 Grm. Iodsilber.
4) 0,357 Grm. gaben 0,590 Grm. Iodsilber.
5) 0,3615 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,0975 Grm. CO_2 und 0,0495 Grm. HO.
6) 0,5297 Grm. lieferten 0,094 Grm Platinsalmiak.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	berechnet.
C_{12}	—	—	—	—	7,35	—	7,28
H_{14}	—	—	—	—	1,52	—	1,42
N	—	—	—	—	—	1,11	1,32
J_7	90,2	89,9	89,9	89,3	—	—	89,88

Hiernach ist der Körper eine Verbindung von Tetramethylammoniumiodid mit 2 Atomen Iodoform oder mit $C_4H_2J_6$.

Scheidet man aus einer Lösung desselben das Iod durch salpetersaures Silberoxyd aus, entfernt man alsdann den Ueberschufs des Letzteren aus dem Filtrat durch Salzsäure und verdampft alsdann die Lösung bis fast zur Trockne, so erhält man bei dem Zusatz von Platinchlorid und Al-

kohol einen gelben Niederschlag, von Tetramethylammoniumplatinchlorid wovon 0,344 Grm., bei 130° getrocknet, beim Glühen 0,121 Grm. Platin hinterliefsen. Die Analyse ergab somit 35,2 Proc., statt 35,3 Proc. Platin,

Man erhält die Verbindung des Monoiodids mit Iodoform leicht im reinen Zustande, und in grofser Menge, wenn man eine alkoholische Lösung von Iodoform mit einer alkoholischen Ammoniaklösung versetzt, und alsdann Iodmethyl zusetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann der in Alkohol schwer lösliche Körper in feinen gelben Nadeln aus.

1,8925 Grm. der auf solche Weise dargestellten Verbindung gaben 3,138 Grm., Iodsilber = 89,6 Proc. Jod anstatt 89,88 Proc.

Wird die Verbindung mit Schwefelkohlenstoff oder Iodoform gekocht, so zerlegt sie sich in Monoiodid und Iodoform, welches letztere im Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst bleibt; ersteres sich aber ausscheidet. Die Zersetzung erfolgt sehr rasch, wenn man eine heifse concentrirte Lösung der Verbindung mit Schwefelkohlenstoff versetzt.

Wird die Verbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, so trennen sich ebenfalls die Bestandtheile; Iodoform verflüchtigt sich, und der Monoiodid bleibt beim Abdampfen in Krystallen zurück. Erhitzt man den Körper im trocknen Zustande, so bildet sich Tetramethylammoniumpentaiodid.

Versetzt man, die oben erwähnte schwarzbraune iodreiche Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Pentaiodids zuletzt übrig blieb, so lange mit Kalilauge bis sie farblos geworden ist und alkalisch reagirt, so entwickelt sich Ammoniak und es scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein gelber Körper aus. Wird derselbe abfiltrirt ausgewaschen und alsdann mit absolutem Alkohol gekocht, so löst er sich theilweise auf. Der zurückbleibende Theil, von orange gelber Farbe, ist fast unlöslich in Alkohol und scheint sich bei der Lösung in demselben zu zersetzen, denn die braune Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle von

Pentaiodid. Ich habe von dieser Verbindung zwei Iodbestimmungen gemacht, die folgendes ergaben.

0,3205 Grm. gaben 0,525 Grm. Iodsilber = 88,6 Proc. Iod.

0,4242 Grm längere Zeit mit absolutem Alkohol ausgewaschen, gaben 0,705 Grm. Iodsilber = 89,8 Proc. Iod.

Die Verbindung $N \overset{J_2}{C_2H_3}$, des Diiodmethylamin, welches man erhält, wenn man eine Lösung von Methylamin mit einer Iodlösung zusammenbringt, enthält 89,7 Proc. Iod.

Dasselbe löst sich auch unter Zersetzung in absolutem Alkohol auf, welche Lösung beim Abdampfen eine braune, nicht näher untersuchte Masse zurückläfst. Es ist wohl ohne Zweifel der analysirte Körper identisch mit dem Diiodmethylamin.

Der ursprüngliche in Alkohol gelöste Theil enthält 96,4 Proc. Iod und erwies sich als Iodoform, welche 96,6 Proc. Iod verlangt.

Welzien hat bei seinen Untersuchungen über die Pentaiodide nachgewiesen, dafs der Tetramethylammoniumpentaiodid auf Zusatz von Kalilauge Iodoform abscheidet und es wäre daher möglich, dafs sich auch aus dem in der Mutterlauge befindlichen Pentaiodid durch das Kali der Iodoform gebildet hätte. — Da sich aber, wie ich weiter unten zeigen werde, bei der Zersetzung des Pentaiodids nur verhältnifsmäfsig kleine Mengen Iodoforms bilden, so bin ich geneigt anzunehmen, dafs der bei weitem gröfste Theil desselben sich bei der Einwirkung des Iodmethyls auf den Iodstickstoff gebildet hat und nur gehindert wurde aus der dickflüssigen iodreichen alkoholischen Lösung zu krystallisiren.

Wird das alkalische nach Ammoniak riechende Filtrat gekocht, und die Dämpfe in Salzsäure aufgefangen, hierauf die Salzsäurelösung verdampft, so bleibt eine Salzmasse zurück, welche in Alkohol gelöst und dann mit Platinchlorid versetzt, einen gelben Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid entstehen läfst.

0,216 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0954 Grm. Platin = 44,1 Proc. statt 44,29 Proc. wie es die Rechnung will.

In der Flüssigkeit finden sich somit keine flüchtigen zusammengesetzten Ammoniake.

Die durch Kochen von dem Ammoniak befreite kalische Lösung, zur Trockne verdampft, liefert eine Salzmasse, welche aus Kali, kohlensaurem Kali, Iodkalium und iodsaurem Kali besteht. Aufser diesen Salzen enthält sie auch noch kleine Mengen buttersaures Kali. Wird dieselbe mit verdünnter Säure, am besten Salzsäure versetzt, so entwickelt sich der charakteristische Geruch der Buttersäure.

Um dieselbe nachzuweisen, wurde die ganze Salzmasse mit verdünnter Salzsäure versetzt und destillirt und das Destillat, welches die Buttersäure, und noch Salzsäure neben Spuren von Iod enthielt, mit Barythydrat gesättigt und hierauf mit schwefelsaurem Silberoxyd, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt waren, zersetzt. Die dadurch erhaltene Lösung von Buttersäure, welche noch Schwefelsäure und geringe Mengen von schwefelsaurem Silberoxyd enthielt, wurde von dem Iod- und Chlorsilber abfiltrirt und nachmals destillirt. Das Destillat abermals mit Barythydrat neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht, liefs eine Salsmasse zurück, welche den Geruch nach frischer Butter besafs. Dieselbe in wenig HO. gelöst und mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, gab buttersaures Silberoxyd, welches mit wenig kaltem HO. gewaschen und getrocknet wurde.

0,457 Grm. gaben 0,252 Grm. Ag = 55,14 Proc. Die Berechnung verlangt 55,4 Proc. Silber.

Bei Einwirkung des Iodmethyls auf Iodstickstoff entstehen also eine grofse Anzahl Körper, von denen der Pentaiodid in gröfster Menge auftritt. Man kann annehmen, dafs dem Volumen nach ungefähr dieselbe Menge von der des angewendeten Iods entsteht.

Was die Art und Weise der Bildung des Pentaiodids, des Iodoformes und der Verbindung von Monoiodid mit

Iodoform anbelangt, so giebt uns die folgende Betrachtung darüber Aufschluſs. Vorab bemerke ich, daſs ich die Formel des Iodstickstoffs als NI_3 betrachte, für welche Ansicht weiter unten Belege angeführt werden sollen.

2 Atome Iodstickstoff und 3 Atome Iodmethyl zerlegen sich gerade auf in 2 Atome Ammoniak und 3 Atome Iodoform.

I. $2NJ_3 + 3C_2H_3J = 2NH_3 + 3C_2HJ_3$.

2 Atome Iodstickstoff und 9 Atom Iodmethyl bilden 2 Atome Pentaiodid, 2 Atome Iodwasserstoff und 1 Atom Iodoform.

II. $2NJ_3 + 9C_2H_3J = 2NMe_4J_5 + JH + C_2HJ_3$.

Die in II. gebildete Iodwasserstoffsäure verbindet sich dann mit dem in I. gebildeten Ammoniak zu Iodammonium. Im Ganzen treten also 12 Atome Iodmethyl und 4 Atome Iodstickstoff in Wechselwirkung, wie folgende Formel zeigt

$$4NJ_3 + 12C_2H_3J = 2N(C_2H_3)_4J_5 + 2NH_4 + 4C_2HJ_3.$$

Da aber, wie schon erwähnt, die wäſserige Flüssigkeit auſser dem Iodammonium noch freie Iodwasserstoffsäure enthält, so ist anzunehmen, daſs die Zersetzung nach II. derjenigen nach I. im überwiegenden Verhältniſs vor sich geht.

Das Auftreten des freien Stickstoffs, so wie die Bildung von höheren Iodverbindungen, wie sie schon Welzien nachgewiesen hat, erkläre ich mir aus dem einfachen Umstande, daſs sich gleichzeitig ein Theil des Iodstickstoffs direct zersetzt, wie dieses schon von Serrula und Millon bewiesen ist, und daſs sich dann das freie Iod mit dem Pentaiodid verbindet, der freigewordene Stickstoff aber entweicht.

Bei gleichzeitigem Vorhandenseyn von Ammoniak, in dem Falle also, wenn der Iodstickstoff nicht gut ausgewaschen wird, bildet sich aus diesem und dem Iodmethyl Tetramethylammoniumiodid, welches sich mit dem Iodoform zu der Doppelverbindung vereinigt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Pentaiodid mit Kalilauge, so bildet sich etwas Iodoform und es ent-

steht eine gelbe Flüssigkeit aus, der durch Salzsäure unverändertes Pentaiodid gefällt wird. Uebergiefst man fein gepulvertes Pentaiodid mit Kalilauge, so löfst sich alles zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit auf, die etwas trübe ist. Hierbei bildet sich also nur wenig Iodoform. Welzien nimmt an, dafs bei der Einwirkung der Kalilauge der Pentaiodid theilweise zerstört wird, indem sich Iodkalium bildet, dafs aber der bei Weitem gröfste Theil in dem Iodkalium gelöst bleibe, der dann bei der Neutralisation mit Salzsäure wieder herausfalle. Er vermuthet, dafs beim Kochen Trimethylammonium entweicht. Versuche, welche ich darüber angestellt habe, bestätigen diese Ansicht nicht. Wenn man das Pentaiodid mit verdünnter oder concentrirter Kalilauge versetzt und zum Kochen erhitzt, so entweicht weder Ammoniak, noch eine andere methylirte Base; die Flüssigkeit ist nachher vollkommen farblos und läfst dann noch auf Zusatz von Salzsäure unverändertes Pentaiodid herausfallen. Wäre letzteres in Iodkalium gelöst in der Flüssigkeit enthalten, so müfste dieselbe braunroth gefärbt seyn, und wäre das darin gelöste Pentaiodid durch Kochen zerstört, und in Iodid und freies Iod, welches sich verflüchtigt hätte, übergeführt, so könnte nachher kein Pentaiodid rückgebildet werden. Diese Umstände liefsen vemuthen, dafs die Einwirkung des Kalis eine andere seyn müsse.

Mehrfache Versuche, welche ich angestellt habe, überzeugten mich, dafs 4 Atome Iod in dem Pentaiodid, sich gegen Kalilauge, wie freies Iod verhalten, mit demselben also Iodkalium und iodsaures Kali bilden, und dafs das 5te Iodatom mit dem Tetramethylammonium zu dem Monoiodid verbunden bleibt. Letzteres zeigt, wie bekannt, eine grofse Widerstandsfähigkeit gegen das Kali, und wird selbst beim längeren Kochen mit demselben nicht zersetzt. Fügt man nun zu der alkalischen Lösung eine Säure, so wird aus dem Iodkalium und dem iodsauren Kali das Iod abgeschieden, welches sich im Entstehungmomente mit dem Tetramethylammoniumiodid verbindet und das im Wasser unlösliche Pentaiodid bildet. Die Einwirkung des KO auf

das Pentaiodid und die Rückbildung dasselben wird durch folgende Formeln veranschaulicht.

$$3(NMe_4J + 4J) + 12KO = 3NMe_4J + 2KOJO_5 + 10KJ.$$

$$3NMe_4J + 2KOJO_5 + 10KJ + 12ClH = 3(NMe_4J_5) + 12K\text{Cl} + 12HO.$$

Man kann hierbei allerdings auch annehmen, dafs sich bei der Einwirkung des Kalis, auch iodsaures Tetramethylammoniumoxyd bildet, wie folgende Formel zeigt:

$$3NMe_4J_5 + 12KO = NMe_4J + 2NMe_4OJO_5 + 12KJ.$$

Durch Salzsäure würde dann hieraus ebenso leicht das Pentaiodid wieder erzeugt werden.

Um mich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, dampfte ich die kalische Lösung, welche der Destillation unterworfen war, zur Trockne ab und übergofs den weifsen Rückstand mit absolutem Alkohol, filtrirte und wusch mit Alkohol aus. In dem Filtrat fand sich alles Iodammonium mit geringen Mengen von Tetramethylammoniumiodid und im Rückstande das iodsaure Kali mit der gröfsten Menge des im Alkohol schwerlöslichen Monoiodids.

Wurde das Filtrat zur Trockne gebracht die zurückgebliebene Salzmasse in Wasser gelöst und alsdann die Lösung mit Salzsäure versetzt, so wurde dieselbe schwach gelb gefärbt. Der Rückstand ebenso behandelt, schied geringe Mengen Iod aus, welches sich aber, wahrscheinlich unter Bildung des von Welzien entdeckten Tetramethylammoniumtriiodidchlorid wieder zu einer klaren gelben Flüssigkeit löste. — In beiden Fällen entstand keine Spur von Pentaiodid. — Wurden schliefslich beide Salzmassen zusammengebracht und in Wasser aufgelöst, und alsdann der Lösung Salzsäure zugefügt, so schied sich das unveränderte Pentaiodid wieder aus. — Ich habe den Versuch auch noch insoweit verändert angestellt, als ich zu dem gelösten Rückstande eine Lösung von Iodkalium zufügte und alsdann Salzsäure zusetzte, wodurch dasselbe Resultat erzielt wurde. — Ebenso kann man die genau abgewogene Menge

Iod, welche nöthig ist um ein bestimmtes Gewicht des Monoiodids in das Pentaiodid überzuführen, in Kalilauge lösen, diese Lösung derjenigen des Iodids zufügen und hierauf Salzsäure zusetzen, wodurch das, in Wasser unlösliche Pentaiodid sich im reinen Zustande ausscheidet. Diese Methode eignet sich vorzüglich zur Darstellung des Pentaiodids.

Dafs sich die 4 Atome Iod des Pentaiodids wie freies Iod verhalten, geht weiter daraus hervor, dafs sie durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden können, woraus ebenso umgekehrt folgt, dafs das unterschwefligsaure Natron zur Erkennung und Bestimmung des Pentaiodids sich vorzugsweise eignet, wie folgende Versuche beweisen.

0,137 Grm. Pentaiodid gebrauchten 15,4^{cc} Lösung von unterschwefligsaurem Natron à 0,00635 Grm. Iod entsprechend. Diese enthielten also 0,09779 Grm. Iod oder 71,4 Proc. Die Rechnung verlangt 71,6 Proc. Iod.

Ebenso gebrauchten 0,138 Grm. des Körpers, welcher erhalten wurde, indem eine Lösung von Iod in Kalilauge zu einer Lösung von Iodid gesetzt und alsdann mit Salzsäure vermischt wurde 15,6^{cc} unterschwefligsaure Natronlösung = 0,09906 Grm Iod = 71,7 Proc.

Die Einwirkung des Iodmethyls auf Iodstickstoff unternahm ich hauptsächlich aus dem Grunde, um festzustellen, ob es möglich sey, in diese explosive Verbindung Methyl einzuführen und so einen Körper zu erhalten, der vielleicht der directen Analyse unterworfen werden könnte. Das vorhin erwähnte Diiodmethylamin $N\left\{\begin{matrix}C_2\ H_3\\ J_2\end{matrix}\right.$ kann man betrachten als Bino'schen Iodstickstoff, in welchem das HAtom durch $C_2 H_3$ vertreten ist. — Ferner würde dadurch festgestellt worden seyn, ob der Iodstickstoff, welchen man nach den bis jetzt geführten Untersuchungen zu dem Typus Ammoniak rechnet; nicht in eine dem Typus Ammonium zugehörige Verbindung übergeführt werden könnte,

oder ob der Iodstickstoff nicht schon eine dem Ammonium zugehörige Verbindung sey.

Eine directe Analyse erlaubt der Iodstickstoff nicht, wenn daher das relative Mengenverhältnifs des Iods zum Stickstoff wie 1 : 2 oder wie 1 : 3 gefunden wird, so ist dadurch noch immer nicht festgestellt, dafs die Zusammensetzung desselben $N\overset{J_2}{H}$ und NJ_3 ist. Als ein Ammonium betrachtet, würden die Formeln für denselben $N\overset{J_2}{H_2}$ und $N\overset{J_3}{H}$ seyn. Die Einwirkung des Iodmethyls sollte dieses mit entscheiden helfen und ich erwartete die Bildung eines Körpers von einer der folgenden Formeln. $N\overset{J_2}{C_2H_2}$; $N\overset{J_2}{\underset{H}{C_2H_3}}\Big\}$ J; $N\overset{J_4}{C_2H_3}\Big\}$ J. Die Untersuchung hat indessen gezeigt, dafs diese Ansicht nicht realisirt worden ist, dafs vielmehr Körper von ganz anderer Natur entstanden sind.

Um die Bildungsweise dieser Körper erklären zu können, war es vor allen Dingen erforderlich die genaue Zusammensetzung des Iodstickstoffs zu kennen, welche zur Darstellung desselben verwendet wurde. Es war dieses umsomehr nöthig, als die Ansichten der verschiedenen Chemiker in diesem Punkte wesentlich abweichen.

Nach der älteren Ansicht von Colin besteht der Iodstickstoff aus NJ_3, welcher von Millon und Marchand bestritten wurde, indem dieselben den Iodstickstoff als eine Verbindung von NJH_2 betrachteten, gestützt auf die Entdeckung, dafs sich in den Detonationsprodukten desselben, Iodwasserstoffsäure finde. Nachdem von Serullas die Beobachtung gemacht wurde, dafs der Iodstickstoff bei der Behandlung mit SH, Iodwasserstoff erzeuge, wurde von Bineau (Journ. f. pr. Chemie Bd. 37, S. 110) festgestellt, dafs durch dieses Gas, der Iodstickstoff gerade auf zerlegt wird in JH und NH_3. Das relative Verhältnifs beider wurde wie 2 : 1 gefunden und demgemäfs dem Iodstickstoff die Formel NJ^2H zuerkannt. Gladstone, welcher eben-

falls den Iodstickstoff untersuchte (Ann. der Ch. und Ph. Bd. 78, S. 234), erhielt mit SH dieselben Resultate. Auf 12,53 Grm. Iodsilber wurden 5,83 Grm. Ammoniumplatinchlorid erhalten, oder auf 1 At. N = 2 At. Iod. Eine zweite Analyse mit SO_2 ausgeführt, führte zu denselben Resultaten und somit ebenfalls zu der Formel NJ_2H.

Bunsen, welcher sich zuletzt mit diesem Gegenstande beschäftigte, wandte zur Analyse eine andere Methode an. (Liebig's Ann. Bd. 84, S. 1). Er löste denselben in Salzsäure auf, wodurch sich JCl und NH_4Cl bildete, und bestimmte in gleichen Volumen der erhaltenen Lösung, durch Palladium das J, welches zuvor durch SO_2 in Iodwasserstoff übergeführt wurde; durch Platinchlorid das Ammoniak und durch SO_2 die Zusammensetzung des Iodchlorids. Die Bestimmungen führten zur Formel $NJ_3 + NH_3$.

Aus der Abhandlung von Bineau ist nicht zu ersehen, auf welche Weise der Iodstickstoff erhalten wurde. Der von Gladstone analysirte, wurde durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Iod mit wässerigem Ammoniak bereitet und durch Waschen mit Wasser und Decantiren desselben gereinigt. Bunsen erhielt seinen Iodstickstoff durch Vermischen von alkoholischen Lösungen von Iod und Ammoniak und befreite ihn durch Waschen mit absolutem Alkohol vom Iodammonium.

Aus diesen Ergebnissen kann ohne Weiteres der Schluſs gezogen werden, daſs es mehr als einen Iodstickstoff von bestimmter Zusammensetzung giebt, und das letztere bedingt ist von der Art und Weise der Darstellung.

Versuche, welche ich angestellt habe, um vornehmlich die Zusammensetzung des von mir benutzten Iodstickstoffes festzustellen, führten mich zu anderen Resultaten, wie sie von Gladstone, der denselben Iodstickstoff analysirte, erhalten wurden. Ebenso fand ich die Zusammensetzung des, nach Bunsen's Angaben dargestellten Iodstickstoffes, abweichend von derjenigen, welche Bunsen dafür aufgestellt hat.

Die Methoden, welche ich zur Bestimmung der Bestand-

theile des Iodstickstoffes anwandte, waren die von Bineau und von Bunsen, die Analyse somit auf die Bestimmung der relativen Mengenverhältnisse des N und des Iods basirt. Ich will hier von vornherein bemerken, dafs die Zusammensetzung eines und desselben Iodstickstoffes nach beiden Methoden gleich gefunden wird, dafs beide also auf gleiche Genauigkeit Anspruch machen können und sich für alle Iodstickstoffe gleich gut eignen. Indem ich somit die Resultate meiner Analyse folgen lasse, will ich nicht unterlassen, die genaue Darstellung der untersuchten Präparate mitzutheilen, um dadurch für die Folge jeden Vorwurfes der Unbestimmtheit überhoben zu seyn.

α. Iodstickstoff aus alkoholischer Iodlösung und wässerigem Ammoniak erhalten.

Eine, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Iod in absolutem Alkohol, wurde mit dem 3 bis 4fachen Volumen käuflicher, concentrirter, wässeriger Ammoniaklösung versetzt; alsdann nach kurzer Zeit mit demselben Volumen kalten Wassers vermischt, und nach einiger Zeit Ruhe die braune Flüssigkeit von dem am Boden befindlichen Iodstickstoff abgegossen. Letzterer wurde so lange mit kaltem Wasser übergossen und durch Decantiren gewaschen, bis alles Ammoniak und Iodammonium entfernt war. Der erhaltene Iodstickstoff wurde gleich darauf mit SH vollständig zersetzt, die nach SH riechende Flüssigkeit so lange im Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach dem Gase verschwunden war, alsdann filtrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt. Das Iodsilber wurde abfiltrirt, der Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd durch Salzsäure entfernt, und das in der Lösung befindliche Chlorammonium mittelst Platinchlorid auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Zu jedem Versuche wurde frisch bereiteter Iodstickstoff verwendet.

I. Versuch. Es wurden erhalten 0,8905 Grm. Iodsilber, entsprechend 0,4812 Grm. Iod, und nach dem Glühen des Platinsalmiaks, 0,126 Grm. Platin, entsprechend 0,01782 Grm. Stickstoff.

Der II. Versuch lieferte 1,225 Grm. AgJ = 0,662 Grm. J. und 0,1632 Grm. Pt = 0,02308 Grm. N.

Der III. Versuch gab 1,2035 Grm. Ag. J = 0,6504 Grm. J und 0,361 Grm. Platinsalmiak = 0,02261 Grm. N.

	I.	II.	III.
Iod	4812	6620	6504
Stickstoff	178,1	230,8	226,1.

Und hieraus das Atomenverhältnifs:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Iod	2,98	3,15	3,16	3,09
Stickstoff	1	1	1	1.

Oder auf 1 At N = 3 Atome Iod.

Die Zusammensetzung ist hiernach NJ_3.

Durch einen directen Versuch überzeugte ich mich, das die Iodwasserstoff-haltige Flüssigkeit zum Entfernen des Schwefelwasserstoffs getrost im Wasserbade erhitzt werden kann, ohne eine Spur von Iodwasserstoff zu verlieren. Zu dem Ende wurde in einem gleich grofsen Volumen Flüssigkeit, wie zu Versuch III. angewendet worden war, der SH durch freies Iod zerstört und dann in derselben Menge Iodflüssigkeit, durch salpetersaures Silberoxyd, das Iod bestimmt. Dieses von der Gesammtmenge subtrahirt gab statt 1,2035 Grm. 1,2025 Grm. J. also die gleiche Menge.

Denselben Iodstickstoff untersuchte ich nur nach der Bunsen'schen Methode unter Ausführung der Manipulation nach folgender Weise. Der ausgewaschene Iodstickstoff wurde mit Wasser in eine Stöpselflasche gespült und alsdann so lange Salzsäure zugesetzt, bis er vollständig gelöst war. Von der Lösung wurden zwei gleiche Volumen abgemessen, das eine mit verdünnter schwefliger Säure tropfweise so lange versetzt, bis die Flüssigkeit farblos war und schwach nach der Säure roch, und hierauf mit PdC versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde das Iodpaladium abfiltrirt und durch Glühen das Paladium bestimmt. Das zweite Volumen wurde in einer Porcellanschale im Wasserbade bis auf eine ganz geringe Menge eingedampft, dann mit einem grofsen Ueberschufs von absolutem Alkohol versetzt

und hierauf Platinchlorid zugefügt. Nach 12 bis 24stündigem Stehen wurde der Platinsalmiak abfiltrirt, getrocknet und gewogen und durch Glühen das Platin bestimmt. Setzt man zu der Chloriodlösung direct Platinchlorid und dampft alsdann ein, so scheidet sich im Laufe der Zeit Iodplatin aus, welches, in Alkohol unlöslich, die Bestimmung vereitelt.

Die Resultate, welche ich erhielt sind folgende:

100^{cc} Lösung gaben 0,1727 Grm. Paladium = 0,4139 Grm. Iod.

100^{cc} Lösung gaben 0,2505 $PtAmC_3$ = 0,01569 Grm. N.

		Atomenverhältnifs	
Stickstoff	0,01569	112 = 1	oder 1,03
Iod	0,4139	326 = 2,91	3

Die Formel dieses Iodstickstoffs ist also auch nach dieser zu NJ_3 gefunden worden.

b. Iodstickstoff mittelst alkoholischer Lösungen von Iod und Ammoniak erhalten.

Die Darstellung dieses Iodstickstoffs geschah auf die Weise, dafs eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Iod in absolutem Alkohol, mit dem 2 bis 3fachen Volum einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol versetzt wurde. Der niederfallende Iodstickstoff wurde abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Die Zersetzung desselben geschah theils mit Schwefelwasserstoff theils mit Salzsäure.

I. Probe mit Schwefelwasserstoff zersetzt lieferte:

1,418 Grm. AgJ = 0,7663 Grm. J und

0,6895 Grm. $AmPtCl_3$ = 0,04319 Grm. und N.

		Atomenverhältnifs	
Iod	= 7663	6034	oder 2
Stickstoff	= 431,9	3085	1,022.

II. Probe frisch dargestellt, gab mit Schwefelwasserstoff zersetzt:

1,9858 AgJ = 1,0732 Grm. Iod.

1,0085 $AmPtC_3$ = 0,06317 Grm. N.

		Atomenverhältnifs		
Iod	10732	845	=	2
Stickstoff	631,7	451		1,06

III. Probe frisch dargestellt und mit Salzsäure zersetzt gab:

0,1728 Grm. $PdJ = 0{,}4117$ Grm. J.

0,3728 Grm. $AmPtC_3 = 0{,}023352$ Grm. N.

		Atomenverhältnifs		
Iod	= 4117	3241	=	2
Stickstoff	= 233,52	1668		1,029

Aus diesen Versuchen folgt also das Schlufsresultat, dafs der aus alkoholischer Lösung von Iod und wässerigem Ammoniak erhaltene Iodstickstoff, nach der jetzt üblichen Anschauungsweise die Zusammensetzung NJ_3 besitzt, dafs die Zusammensetzung der aus alkoholischen Lösungen von Iod und Ammoniak erhaltene Iodstickstoff aber NJ_2H ist. Ich will damit aber durchaus nicht behaupten, dafs es keine Iodstickstoffe von anderer Zusammensetzung giebt, im Gegentheil die Frage dahingestellt seyn lassen, ob nicht unter veränderten Umständen die Zusammensetzung modificirt wird. Mir kam es vorzüglich darauf an, die Zusammensetzung des bei meinen Versuchen verwendeten Iodstickstoffs zu erfahren und ich habe es deshalb auch unterlassen, diejenigen Iodstickstoffe zu untersuchen, welche nach anderen Methoden dargestellt werden können. Vor allen Dingen will ich die Wahrscheinlichkeit hervorheben, nach welcher sich unter veränderten Bedingungen des Iodstickstoffs von Bunsen NJ_3NH_3 bilden mag, indem ich jetzt zeigen werde, dafs die Iodstickstoffe wirklich fähig sind, mit anderen Körpern Verbindungen von fester Zusammensetzung einzugehen.

Im Anfange dieser Arbeit habe ich dargethan, dafs sich 4 Atome Iod in dem Pentaiodid gerade wie Iod im freien Zustande verhalten; es schien mir deshalb von Interesse zu seyn, zu prüfen, wie sich diese Iodatome zu Ammoniak verhielten, indem ich vermuthete, dafs sie ebenfalls Veranlassung zur Bildung von Iodstickstoff geben würden. Es

konnten verschiedene Fälle hierbei eintreten; entweder wurde gewöhnlicher Iodstickstoff gebildet unter Abscheidung von Tetramethylammoniumiodid, oder aber es konnte eine Verbindung zwischen diesen Beiden entstehen und schliefslich konnte sich auch der Iodstickstoff mit einer höheren Iodstufe des Tetramethylammonium verbinden. Letztere Ansicht hat sich bestätigt.

Uebergiefst man feingepulvertes Tetramethylammoniumpentaiodid mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak, so verändert es augenblicklich seine Farbe. Es wird braunschwarz unter Verminderung seines Volums. Abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, bleibt es nach dem Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure braunschwarz und nimmt, mit einem glatten Glasstabe auf glattem Papier gedrückt, eine schöne grüne metallglänzende Farbe an, ähnlich dem ursprünglichen Pentaiodid. Stärker gerieben explodirt es mit etwas geringerer Heftigkeit als gewöhnlicher Iodstickstoff unter Zurücklassung eines grünen Körpers. Beim Erhitzen über 100° C. findet eine heftige Detonation statt unter Zerstörung des Aufbewahrungsgefäfses. In diesem Falle ist die Wirkung gleich derjenigen des gewöhnlichen Iodstickstoffs. Wird die Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so explodirt sie ebenfalls unter Iodabscheidung und zesetzt sich auch, jedoch ruhig, wenn sie mit Salpetersäure erwärmt wird. Kalilauge wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen aber findet Zersetzung statt, unter Bildung von geringen Mengen Iodoforms. Die farblose Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Salzsäure Iod ab. In Wasser und verdünntem Alkohol ist die Verbindung unlöslich, in absolutem Alkohol jedoch etwas löslich mit brauner Farbe, besonders beim Erwärmen. Es scheint aber, als wenn sie dabei zersetzt würde. Von gewöhnlichem Iodstickstoff unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie bei einiger Vorsicht getrocknet und aufbewahrt werden kann, ohne zu explodiren. Sie ist aber wie dieser, besonders empfindlich gegen Berührung mit einer Federpose. Durch salpetersaures Silberoxyd wird sie vollständig zersetzt, unter Ab-

scheidung sämmtlichen Iods als Iodsilber. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, können Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt werden.

1) 0,476 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,7747 Grm. AgJ = 0,4186 Grm. Iod = 87,94 Proc. Iod.
2) 0,5083 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,8343 Grm. AgJ = 0,4509 Grm. Iod = 88,70 Proc.
3) 0,6747 Grm. von anderer Darstellung bei 85° getrocknet, gaben 1,1082 Grm. AgJ = 0,5989 Grm. Iod = 88,76 Proc. Iod.
4) 0,5444 Grm. von einer neuen Darstellung bei 90° getrocknet, gaben 0,891 Grm. AgJ = 0,4815 Grm. Iod = 88,5 Proc. Iod.
5) 0,307 Grm. gaben 0,4959 Grm. AgJ = 0,2677 Grm. J = 87,3 Proc.
6) 0,4537 Grm. gaben 0,1193 Grm. CO_2 = 0,03254 C = 7,17 Proc. und 0,076 Grm. HO = 0,0084 Grm. H = 1,85 Proc. HC.

II.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	berechnet
C_8	—	—	—	—	—	7,17	6,63
H_{13}	—	—	—	—	—	1,85	1,79
N_2	—	—	—	—	—	—	3,86
J_5	87,94	88,70	88,76	88,5	87,3	—	87,71

Fällt man eine in der Wärme concentrirte alkoholische Lösung von Pentaiodid mit wäfsrigem Ammoniak, so erhält man dieselben Körper wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

1) 0,365 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5885 Grm. AgJ = 0,318 Grm. J = 87,1 Proc.
2) 0,4654 Grm. gaben 0,7655 Grm. AgJ = 0,4136 Jod = 88,8 Proc.
3) 0,366 Grm. gaben 0,5962 Grm. AgJ = 0,3222 Iod = 88,03 Proc.

4) 0,5502 Grm. gaben 0,1298 Grm. CO_2 = 0,0354 Grm. C = 6,43 Proc. C. und 0,0823 Grm. HO = 0,009144 H = 1,66 Proc. H.

					berechnet
C_8	—	—	—	6,43	6,63
H_{13}	—	—	—	1,66	1,79
N_2	—	—	—	—	3,86
J_5	87,1	88,8	88,03	—	87,71

Der auf diese Weise erhaltene reine Iodstickstoff ist sehr fein pulverig, von sammetartiger dunkelgrüner Farbe, die beim Reiben ebenfalls Glanz annimmt. Er explodirt beim Reiben nicht so leicht wie der direct erhaltene, was wohl daher rühren mag, dafs er weicher und fein vertheilter wie dieser ist. Man mufs aber trotzdem bei der Handhabung dieses Körpers grofse Vorsicht beobachten, besonders wenn er ganz trocken ist. Häufig explodirt derselbe durch Reibung an einer glatten Glasfläche, was sogar einmal der Fall war, als ich denselben aus einem Glase in ein anderes ausschütten wollte. Obgleich die ganze Menge nur ungefähr 3 bis 4 Grm. betrug, wurde doch das eine von beiden Gläsern unter starkem Knall zertrümmert. Es ist deshalb anzurathen, die neue Verbindung in Gläsern aufzubewahren, welche leicht zugestöpselt sind, wodurch die Wirkung einer unvorhergesehenen Explosion gemildert wird.

Aus den obigen Analysen folgt, dafs der neue Körper eine Verbindung ist, von NJ_2H mit Tetramethylammoniumtriiodid, also von der Formel $NJ_2H\,NMe_4J_3$. Man kann denselben aber auch betrachten als eine Verbindung von NJ_3 mit Tetramethylammoniumbiiodid also $NJ_3\,NM_4J_2$, welche Formel folgende Zahlen erlangt:

	berechnet	gefunden	
C_8	6,64	7,17	6,43
H_{12}	1,66	1,85	1,66
N_2	3,87	—	—
J_5	87,83	—	—

Weiter unten angegebene Versuche sprechen sowohl

für die eine wie für die andere Formel. Die Existenz des von Welzien entdeckten Triiodids des Tetramethylammoniums giebt allerdings der Formel $NJ_2HNMe_4J_3$ den Vorzug.

Beim Erhitzen der Jodstickstoffverbindung wird sich der in derselben enthaltene gewöhnliche Iodstickstoff gerade so zersetzen, als wenn er im freien Zustande wäre. Unter Abscheidung von Iod wird sich der Stickstoff im freien Zustande entwickeln. Im Entstehungsmomente verbindet sich der gröfste Theil des freien Iods mit dem Tetramethylammonium-di oder -triiodid und bildet Pentaiodid. Um dieses nachzuweisen liefs ich kleine Mengen der Verbindung in stark erhitzten Reagenzgläsern explodiren und löste den grünen krystallisirten Rückstand in absolutem Alkohol auf. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung die charakteristischen Krystallblättchen des Pentaiodids aus.

0,1085 Grm. desselben in alkoholischer Lösung verbrauchten 12,2^{cc} unterschweflichsaure Natronlösung à 0,00635 Grm. Iod enthaltend. Dieses entspricht 71,4 Proc. Iod anstatt 71,6 Proc., wie es die Rechnung verlangt.

Aus der Zersetzungsweise der Iodstickstoffverbindung beim Erhitzen geht hervor, dafs nach der Will'schen Methode der Stickstoffbestimmung nur 1 Atom Stickstoff in Ammoniak übergeführt werden kann, während das andere Atom als solches frei wird. Es gaben bei der Analyse

0,4345 Grm. = 0,1476 Am Pl Cl_3 = 0,00925 Grm. N = 2,13 Proc. N. Die Formel $NJ_2HNMe_4J_3$ verlangt 1,93 Proc. N.

Durch Schwefelwasserstoff zersetzt sich die Verbindung und liefert Tetramethylammoniumiodid, Iodammonium und freie Iodwasserstoffsäure.

$$N\begin{matrix}J_2\\H\end{matrix}NMe_4J_3 + 6SH = NH_4J + NMe_4J + 3JH + 6S.$$

Dampft man nämlich die farblose Flüssigkeit, welche man erhält, ein, so färbt sie sich braun und hinterläfst eine Salzmasse, welche sich theilweise in Alkohol löst. Der Rückstand ist weifs und löslich in Wasser. 0,3285 Grm.

0,1345 Grm. brauchten 15,2^{cc} unterschwefligsaure Natronlösung à 0,00635 Grm. Iod entsprechend = 0,09652 Grm Iod = 71,7 Proc. statt 71,6 Proc. Es geht somit die Umsetzung der Verbindung im Pentaiodid ohne Explosion schon bei der Kochhitze des Alkohols vor sich.

Um die Temperatur zu erfahren, bei welcher die Iodstickstoffverbindung explodirt, wurden kleine Mengen in einem Luftbade auf einem Platinschälchen allmählich erhitzt und im Augenblicke der Explosion, der Stand des eingesenkten Thermometers beobachtet. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. *A* giebt die Explosions-Temperatur der durch Fällung erhaltenen Verbindung an, *B* diejenige, der durch directes Zusammenbringen von Pentaiodid und Ammoniak erhaltenen Verbindung.

A		*B*	
1. Versuch	125° C.	1. Versuch	120° C.
2. »	121	2. »	117
3. »	118	3. »	119
4. »	122	4. »	115
5. »	118	5. »	115
6. »	122	6. »	116
7. »	125	7. »	117
8. »	127.		
Mittel	122° C.	Mittel	117° C.

Man sieht hieraus, dafs die Verbindung *B* bei niederer Temperatur explodirt, wie die von *A* und sich hierin dem Iodstickstoff anschliefst, welcher durch directes Zusammenbringen von Iod mit Ammoniak entsteht. Erhitzt man die nach *A* oder *B* erhaltene Verbindung längere Zeit, jedoch nicht bis zur Explosionstemperatur und steigert man dann die Temperatur bis über 130° C., so findet keine plötzliche Zersetzung statt. In diesem Falle hat eine langsame Umsetzung im Pentaiodid stattgefunden, welches geschmolzen zurückbleibt. Diesen Versuch darf man nur mit sehr geringen Mengen anstellen, indem bei gröfseren Quantitäten gewöhnlich heftige Detonationen eintreten. Es erfolgte

eine solche, unter Zerschmetterung eines starken Glasrohres, als etwas über 1 Grm., der nach *B* bereiteten Verbindung bei 85° C. getrocknet wurden. Die Zersetzung fand statt, ohne äufsere Veranlassung nachdem der Körper schon $\frac{5}{4}$ Stunden dieser Temperatur ausgesetzt worden war.

Die leichte Entstehung der Iodstickstoffverbindung aus dem Pentaiodid, welches hier betrachtet werden kann, als Tetramethylammoniumiodid + 4 At. Iod., rechtfertigte den Schlufs, dafs es möglich seyn könnte, die Iodstickstoffverbindung direct darzustellen. Zu dem Ende löste ich Tetramethylammoniumiodid in wässerigem Ammoniak auf und präcipitirte mit dieser Lösung eine alkoholische Lösung von Iod. Hierdurch waren die Bedingungen erfüllt, von welchen die Bildung des Körpers abhängig ist. Ammoniak und Iod mufste Iodstickstoff bilden, Tetramethylammonium und Iod das Triiodid oder Diiodid. Im Entstehungsmomente konnten dann die Körper zusammentreten. Beim Vermischen der Lösungen bildete sich ein Niederschlag, welcher sich als neue Iodstickstoffverbindung erwies. Beim Explodiren hinterliefs sie Pentaiodid, und zeigte alle übrigen Eigenschaften der auf gewöhnliche Weise dargestellten Verbindung.

0,449 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,733 Grm. Iodsilber = 0,391 Grm. Iod = 88,2 Proc. statt 87,7 Proc.

Die Vermuthung der Möglichkeit, dafs sich der eine Körper auch bilden könne, wenn eine alkoholische Lösung von Iod mit Iodmethyl versetzt, und diese Lösung dann mit einer ebensolchen Lösung von Ammoniak gefällt würde, hat sich nicht bestätigt.

Mit Gewifsheit kann wohl verausgesetzt werden, dafs bei Anwendung von Iodaethyl, die diesen corespondirenden Verbindungen erhalten werden, dafs sich also das von Welzien endeckte Tetramethylammoniumpentaiodid bilden mufs und dafs höchst wahrscheinlich dasselbe mit anderen Iodradikalen der Fall seyn mufs. Nicht minder interessant ist das Vermögen des Iodstickstoffs sich direct mit anderen Iodver-

bindungen vereinigen zu können, die dann bei der Zersetzung durch höhere Temperatur, iodreiche Körper zurücklassen. So läfst sich z. B. erwarten, dafs eine ammoniakalische Lösung von Tetraäthylammoniumiodid mit einer Iodlösung zusammengebracht, die Verbindung $NJ_2HNAe_4J_3$ oder $NJ_3NAe_4J_2$ erzeugt, die dann bei der Zersetzung NAe_4J_5 zurücklassen mufs. Auf ähnliche Art wird vielleicht der Iodstickstoff zum Aufbau anderer Verbindungen Veranlassung geben, aus denen dann bei der Zersetzung, Iodverbindungen von hohem Iodgehalt resultiren.

Die Existenz der von mir nachgewiesenen Iodstickstoffverbindung macht es, wie ich schon oben angedeutet habe, höchst wahrscheinlich, dafs der von Bunsen nachgewiesene Iodstickstoff NJ_3NH_3 existirt. Demselben würde dann die Formel NJ_2HNH_4J beizulegen seyn, wonach er eine Verbindung von Iodstickstoff mit Iodammonium wäre.

Berlin im Juni 1863.

VI. *Beobachtungen und Untersuchungen über den Schillerspath von Todtmoos;* von *Dr. Ch. Ernst Weifs in Saarbrücken.*

Es war bisher nur Eine Oertlichkeit, von welcher Schillerspath genauer und wiederholt untersucht wurde: das *Radauthal* im Harz. Daher wird der sogenannte Bastit als Norm für dieses Mineral betrachtet, und Schillerspäthe von anderen Orten, wie *Volpersdorf* in Schlesien und *Todtmoos* im Schwarzwalde sind noch in mancher Beziehung der nähern Untersuchung bedürftig geblieben; eine Analyse war bis vor Kurzem noch von keinem von Beiden unternommen worden. Auch sind die Mineralogen über die Deutung dieser zwei Vorkommen noch nicht einig; ja was den Schillerspath von *Todtmoos* betrifft, so wird derselbe nicht

einmal durchgängig für dieses Mineral gehalten. Aber dazu kommt noch der Umstand, dafs der Begriff Schillerspath überhaupt noch nicht ganz feststeht. Wir brauchen nur darauf zu weisen, dafs dieselbe Köhler'sche Analyse von Naumann z. B. der Art interpretirt wird, dafs wir die sehr einfache Formel $\dot{R}\ddot{S}i + \dot{H}$ eines gewässerten Augites erhalten, von Rammelsberg aber neuerlich so, dafs die complicirtere $\dot{R}^8\ddot{S}i^7 + 6\dot{H}$ entsteht, anderer in verschiedene Handbücher übergegangener Verhältnisse zu geschweigen. Von älteren Beobachtern, wie Karsten, Hausmann, Haüy, Mohs, aber auch neuerlich von Girard (von Letzterem ohne Rücksicht auf seinen hohen Wassergehalt) ist der Schillerspath sogar als eigenthümliche Species oder Abänderung in der Gruppe der Augite bezeichnet worden.

Das Interesse, welches sich an das genannte Mineral knüpft und das neuerdings durch die Wahrscheinlichkeit, mit der wir es als wesentlichen Bestandtheil aller oder gewisser Melaphyre betrachten können, an Umfang zugenommen hat, läfst eine Untersuchung von Schillerspäthen anderer Fundorte nicht als überflüssig, sondern vielmehr wünschenswerth erscheinen. Da es nun nicht an Beobachtungen über den Schillerspath von Todtmoos fehlt, so können die nachfolgenden Bemerkungen zunächst nur den Zweck der Ergänzung und Vergleichung mit jenem Harzer Vorkommen als dem am besten bekannten haben. Vorzüglich ist es Prof. Fischer zu Freiburg im Breisgau, welcher uns mit Notizen über diefs badische Vorkommen versehen hat (Ber. üb. d. Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg. 1860. Bd. II. S. 140).

Die Gegend von Todtmoos ist durch mehrfaches Auftreten von Serpentingestein interessant, wenn man mit Fischer alles dem Aehnlichen mit diesem Namen belegt. Den auffallendsten Fels aber bildet der sogenannte »*glatte Stein*« eine im Walde an der Ostseite des Kirchberges aus granitischer (oder eigentlich gneifsischer) Umgebung vorspringender, oben mit schiefer glatter Fläche abgeschnittene Fels-

partie. Der steile Abhang ist mit Geröllen von diesem Felsen bedeckt, welche von kleineren anstehenden Steinen unterbrochen werden. Das Gestein ist schwärzlich grün, an den Kanten durchscheinend, von unebenem und feinsplittrigem Bruche, im Aussehen nicht sowohl an Serpentin, sondern auch an Gabbro erinnernd. Die Grundmasse besitzt Flufsspathhärte, doch ein wenig mehr, da Flufsspath von Splittern schwach geritzt wird. Diese Härte spricht allerdings nicht für eigentlichen Serpentin und Quenstedt (Handb. der Mineralogie II. Aufl. S. 778) bezeichnet unser Gestein geradezu als Gabbroporphyr. In dieser Grundmasse liegen kleine, meist unter Liniengröfse bleibende, perlmutterglänzende Schüppchen von grüner Farbe, sehr vollkommen in einer Richtung blätternd und dem Diallag sehr ähnlich, auch von Quenstedt als solcher bezeichnet. Es ist der Fischer'sche Schillerspath und seine Bestimmung in der That richtig, wie nachgewiesen werden wird. Allerdings weicht die Beschreibung von Fischer einigermafsen von der unserigen ab, insofern derselbe als Schillerspath nur jene gröfseren »bis $\frac{1}{2}$ Zoll langen, 2 Linien breiten, und $\frac{1}{2}$ Linie dicken Lamellen von grün-metallischer oder Bronze-Farbe« bezeichnet; indessen mufs ich bemerken, dafs das Mineral unter zweierlei Form auftritt: 1) so wie Fischer es beschreibt, meist bronzefarben oder grün, mitunter noch gröfser als angegeben, in grünlicher und braunrother Grundmasse, mit kohlensaurem Kalk, besonders Faserkalk, der bisweilen roth gefärbt ist, stark imprägnirt, daher auch zur Analyse nicht geeignet. Es ist diefs aber, seiner Farben wegen, das gefälligste Vorkommen und in Sammlungen am meisten verbreitet; doch werden diese Stücke nur untergeordnet gefunden, so besonders in der Nähe des rothen Brunnens, unterhalb des glatten Steins. Die zweite Art ist die vorherrschende und besteht nur in kleinen Schüppchen, welche sich von der Grundmasse nicht trennen lassen, deshalb bisher ebenfalls nicht analysirt wurden, obgleich sie von sehr frischem und reinem Ansehen sind. Auch im Auftreten im Gestein sind beide Arten verschie-

den; denn während die Lamellen der ersten Art fast sämmtlich parallel liegen und die Grundmasse porphyrartig durchsetzen, wodurch das Gestein schiefrige Structur erhalten hat, ist von einer solchen Vertheilung bei der zweiten Abänderung kaum etwas warzunehmen.

Bei einem Besuche dieser Stelle nun im Jahre 1861 hatte ich das Glück, dicht unter den Felsen des glatten Steins einen Block zu finden, der an seiner Oberfläche mehre gröfsere Ausscheidungen besafs. Es gelang auch, ihn so zu zerkleinern, dafs von der gröfsten davon nur wenig verloren ging. Sie stellt ein einziges Individuum dar, da der Blätterbruch durch die ganze Masse sich parallel bleibt, und ist $3\frac{1}{2}$ Zoll lang, $\frac{3}{4}$ bis 2″ breit, in der Mitte am breitesten, $\frac{3}{4}$″ dick senkrecht gegen die Oberfläche gemessen. Mifst man aber senkrecht gegen den blättrigen Bruch, der von der Oberfläche des Blocks schief durchschnitten wird, so erhält man die Dicke von $1\frac{3}{4}$ Zoll, so dafs die ganze Ausscheidung oberflächlich etwa $2\frac{1}{2}$ Quadratzoll, an Inhalt aber über 3 Kubikzoll mifst. Dabei ist aber zu bemerken, dafs das Stück noch gröfser war, denn die Zerklüftung des Blocks ist durch die Masse hindurchgegangen. Das Exemplar wird in der Sammlung der hiesigen Bergschule aufbewahrt.

Auf meine Bitte hatte mein vieljähriger, sehr lieber Freund, Oberlehrer W. Hetzer in Hagen, die Güte eine Analyse dieser Ausscheidung zu unternehmen, zu welchem Zwecke ich ihm einen Theil derselben sandte. Er hat sie nun, von ausführlicher Discussion begleitet, in dem Programm für 1863 der Realschule in Hagen niedergelegt, gleichzeitig aber auch mir deren weitere Benutzung gestattet.

Die in Rede stehende Masse ist von dunkelgrüner Farbe, in dünnen Blättchen vollkommen, in dickern weniger durchsichtig, besitzt in einer Richtung, wie immer, sehr vollkommenen Blätterbruch und auf ihm metallähnlichen Perlmutterglanz; zu ihm senkrecht steht ein unvollkommener ebener bis etwas faseriger Blätterbruch, mit mattem Ansehen bis schwachem Seidenglanz. Spec. Gew. = 2,55 bei 14° C.

(Hetzer); nach Fischer haben die Lamellen von Rothbrunnen 2,8. Härte zwischen 3 und 4, doch näher an Kalkspathhärte, entschieden weicher als die Grundmasse. Vor dem Löthrohr entfärbt er sich noch vor dem Glühen, wird gelblich grau, etwas härter und blättert weniger leicht. Von fremden Einmengungen konnte weder mit dem bloſsen Auge noch mit Lupe etwas erkannt werden, daher war die Erwartung einer entscheidenden Analyse groſs. Sie sind jedoch vorhanden, wovon unten.

Hetzer's Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Minerals, welche wir fast vollständig wiedergeben, bringt Folgendes.

Das im Achatmörser möglicht fein pulverisirte Mineral wurde in einem Luftbade bei 100° getrocknet, dabei ging etwas Wasser (nach einer indirecten Bestimmung etwa 3 Proc.) weg. Mit dem so vorbereiteten Materiale wurden folgende Bestimmungen ausgeführt.

1) 0,268 Grm. wurden im Kugelrohre in einem Strom von Kohlensäure, welche zuvor durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet war, anhaltend geglüht, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintrat. Der Gewichtsverlust betrug 0,023 Grm. oder 8,58 Proc.

2) 0,2725 Grm. ebenso behandelt, verloren 0,023, entsprechend 8,44 Proc. Das Mittel aus beiden Bestimmungen ergiebt einen *Wassergehalt von* 8,51 *Proc.*

3) Zur Ermittelung des *Glühverlustes* wurde 0,562 Grm. im Platintiegel heftig geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Verlust 0,0635 Grm. oder 11,30 *Proc.*

4) Zur Bestimmung der Kieselsäure und Basen wurde das in 3) erhaltene Pulver mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen. Nach fast 2stündigem Erhitzen war die Masse vollständig aufgeschlossen und zeigte eine grüne Farbe. Die Bestimmung der Bestandtheile geschah in der gewöhnlichen Weise durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen, Wiederauflösen, Ausscheiden von Thonerde und Eisenoxyd durch geringen Ueberschufs von Ammoniak nach Zusatz von Salmiaklösung. Der Kalk wurde als oxalsaurer Kalk

niedergeschlagen und durch vorsichtiges Glühen in kohlensaure Kalkerde verwandelt; die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Der Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse zeigte sich eine *milchige Trübung*, von Hetzer als *Titansäure* betrachtet; ihre quantitative Bestimmung war nicht möglich. In der Lösung wurde das Eisenoxyd durch eisenfreies Zink zu Oxydul reducirt und die Menge des letztern durch eine titrirte Chamäleonlösung bestimmt; der Rest war Thonerde.

So ergaben sich

Kieselsäure	43,77
Thonerde	5,96
Eisenoxydul	7,29
Kalkerde	1,25
Magnesia	30,96
Glühverlust	11,30
Titansäure	Spur
	100,53

5) Zerlegung mittelst Fluorwasserstoffsäure. — Die Trennung von $\dot{A}l$ und $\dot{F}e$ geschah diefsmal durch mehrmaliges Erwärmen mit reiner Kalilauge. Nach Abscheidung der Kalkerde wurde das Filtrat, welches aufser Ammonsalzen noch Magnesia und Alkalien enthalten konnte, in einer gewogenen Platinschale eingedampft, die Ammonsalze durch Glühen verjagt und der Rückstand nach Verwandlung in neutrales schwefelsaures Salz seinem Gewichte nach bestimmt. Derselbe bestand aus *reiner schwefelsaurer Magnesia*, wie sich ergab, als die Menge der Schwefelsäure und der Magnesia in demselben getrennt bestimmt wurden, und es fanden sich in 100 Theilen

Thonerde	6,25
Eisenoxydul	6,99
Kalkerde	1,10
Magnesia	30,88
Glühverlust	11,39
	56,52

Der Verlust von 43,48 ist Kieselsäure, was mit der Bestimmung 4) gut übereinstimmt.

Die so sorgfältig angestellte Untersuchung meines werthen Freundes wird noch von einigen Bemerkungen und Nachträgen begleitet. Zunächst ist die Differenz von 2,79 Proc. zwischen Glühverlust und directer Wasserbestimmung von Wichtigkeit. Ein früherer Versuch mit lufttrocknem Materiale bestätigt diese Beobachtung. Dasselbe wurde nämlich in einem Kugelrohre in trockner Kohlensäure geglüht und das entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen. Die Gewichtszunahme des Letzteren entsprach genau der Gewichtsabnahme des Ersteren und ergab einen Wassergehalt von 12,80 Proc. Das so behandelte Mineral wurde nun sofort in einem Strome trocknen Wasserstoffgases von Neuem geglüht; der eintretende Gewichtsverlust, der auch bei fortgesetztem Glühen constant blieb, betrug weitere 1,62 Proc. Das Mineral änderte dabei seine Farbe nicht und zeigte nach dem Glühen in Wasserstoff *keine* magnetischen Theile, ein Beweis, dafs eine Reduction des Eisenoxyduls zu Eisen nicht eingetreten war. Hiernach berechnet sich der Glühverlust auf 14,42 Proc.; eine directe Bestimmung ergab die Zahl 14,38. *Es mufs also beim Glühen an der Luft sowohl wie im Wasserstoff ein Körper entweichen, der beim Glühen in Kohlensäure nicht fortgeht.* Hetzer vermuthete in ihm Kohlensäure, konnte jedoch wegen Mangels an Material keine weitere Probe anstellen. Ich suchte deshalb diese Ansicht wiederholt zu bestätigen, indem ich das fein gepulverte Mineral mit Wasser nahe zum Sieden erhitzte und Salzsäure hinzufügte. Es erfolgte jedoch kein Aufbrausen; erst beim Wiedererhitzen kurz vor dem Kochen, bei beginnendem Stofsen, entwichen

einige Zeit lang wenige Bläschen, weiterer Zusatz von Salzsäure beförderte die Entwickelung nicht. Allerdings wird kohlensaure Magnesia, wenigstens von verdünnten Säuren, nur langsam angegriffen; immerhin müfste aber für eine Differenz von 2,79 Proc. die Entwickelung von Kohlensäure bedeutender gewesen seyn. Es kann also nur ein Theil davon als Kohlensäure betrachtet werden. Zur Berechnung desselben bieten sich die zuletzt angegebenen Zahlen dar. Denn wenn sich 14,38 Proc. Glühverlust bei lufttrocknem Material ergeben, so verlangen jene 1,62 Proc. Kohlensäure, die Zahl 1,67 für Material, welches bei 100° getrocknet war. Die aus No. 1) bis 3) hervorgehende Differenz 2,79 würde man demnach in 1,67 Kohlensäure und 1,12 weiteren Verlust theilen, welcher nur beim Glühen in freier Luft, nicht im Wasserstoff entsteht. Es wird gestattet seyn, diesen Letzteren als organische Substanz zu bezeichnen. Die Möglichkeit eines Vorhandenseyns organischer Substanz wird von Hetzer nicht in Betracht gezogen; doch weist auch die Köhler'sche Analyse deren Gegenwart für den Schillerspath von der Baste nach, der beim Glühen im Kolben ammoniakalisches Wasser und brenzlichen Geruch entwickelt.

Titansäure wurde in einer andern Analyse, die ihrer Unvollständigkeit wegen von Hetzer nicht mitgetheilt wurde, bestätigt gefunden; aber die Menge war stets sehr gering.

Fischer giebt im Schillerspath von Todtmoos (vom rothen Brunnen) auch Chromgehalt an, welchen Hetzer nicht bestätigen konnte. Allerdings liefert der Schillerspath der obigen Ausscheidung mit Flüssen keine Chromreaction, wenn er pulverisirt zugesetzt wird. Dieselbe tritt jedoch, wenn auch schwach, ein, wenn man das Pulver zuerst mit Sälzsäure behandelt und den ungelösten Rückstand prüft. Obschon also das Material, selbst unter der Lupe, völlig rein erscheint, so mufs es doch dreierlei, zwar geringe Verunreinigungen enthalten: Carbonat, organische Substanz, Chromeisenstein oder ein ähnliches Mineral.

Die dritte Beimengung läfst sich leicht mit Hülfe des Mikroskopes in dünnen durchsichtigen Blättchen nachweisen. Es erscheinen in hellgrüner gleichförmiger Masse grünlich schwarze undurchsichtige Flecken scharf abgegränzt, theils in einzelnen krystallinischen Körnern, theils in Anhäufungen derselben. Der Umrifs der einzelnen Körner ist meist genähert oder vollkommen regulär sechsseitig, mitunter auch rhombisch, selten quadratisch. Die sechsseitigen Formen erscheinen oft nicht regulär, aber nur deshalb, weil ihre äufseren Gränzlinien vielfach unterbrochen sind und aus Linien, die unter 120° zusammengestofsen, bestehen, Deutlich erkennt man diefs unter dem Mikroskop bei 300facher Vergröfserung. Die rhombischen Formen dürften den Winkel von $109\frac{1}{2}°$ haben, von welchem wenigstens keine Abweichung nachgewiesen werden konnte. Die quadratischen Gestalten haben in der Regel abgeschnittene Ecken. Alle drei Ansichten aber stimmen mit oktaedrischer Gestalt der Krystallkörner überein. Die Menge dieser Einsprenglinge ist nicht ganz unbedeutend; dennoch konnte mit dem Magnet nichts ausgezogen werden. Wird aber das Pulver vor dem Löthrohr auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt, so zieht nachher der Magnet einzelne Theilchen aus. Diefs Verhalten deutet auf unmagnetischen Chromeisenstein; da aber der Gehalt von Chromoxyd in ihm von 38 bis 64 Proc. steigt, der Chromgehalt in unserer Masse jedoch sehr gering gefunden wurde, so widersprechen sich diese beiden Beobachtungen noch. Dazu kommt jene Spur von Titan, welche Hetzer fand. Der Widerspruch dürfte sich jedoch durch die Annahme lösen, dafs echter Chromeisenstein jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorhanden sey, die Hauptmasse der kleinen schwarzen Körnchen vielmehr einem andern Minerale aus der Gruppe $\dot{R}\dddot{R}$ angehören möge, vielleicht dem Ceylanit (Hercynit); der nachgewiesene Titangehalt könnte sogar aufserdem auf Titaneisen schliefsen lassen.

Wir unternehmen jetzt unter Voraussetzung der bespro-

ebenen Beimengungen die Interpretation der Hetzer'schen Analyse, indem wir ein Mittel aus dem unter 4) und 5) oben angegebenen Zahlen bilden. Darnach besteht der Schillerspath von Todtmoos im Mittel aus:

Kieselsäure	43,77	mit Sauerstoff =	23,34	
Thonerde	6,10	. . . . .	2,85	
Eisenoxydul	7,14	. . . . .	1,59	14,29
Kalkerde	1,17	. . . . .	0,33	
Magnesia	30,92	. . . . .	12,37	
Wasser	8,51	. . . . .	7,57	
Kohlensäure (berechnet)	1,67	. . . . .	1,21	
organ. Substanz (ber.)	1,12			
Titansäure	Spur			
Chromoxyd	Spur			
	100,40.			

Zur Berechnung des Sauerstoffgehalts sind hier die in Hrn. Roth's »Gesteinsanalysen« angenommenen Zahlen gebraucht. Ein Unterschied von den älteren Atomzahlen ist hauptsächlich nur in dem etwas höher sich herausstellenden Sauerstoffgehalt der Kieselsäure merkbar.

Von dem Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ mufs des Kohlensäuregehaltes wegen 0,61 abgezogen werden. Nimmt man nun ferner sämmtliche Thonerde, wie es Rammelsberg mit dem Schillerspath der Baste that, als in der Verbindung $\dot{F}e\ddot{A}l$ vorhanden an, wobei der gröfste Theil des Eisenoxyduls absorbirt wird, so mufs abermals von dem Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ 0,95 in Abzug gebracht werden. Mithin bleibt noch das Sauerstoffverhältnifs von

$$\dot{R} : \ddot{S}i : \dot{H} = 12{,}73 : 23{,}34 : 7{,}57 = 1 : 1{,}83 : 0{,}59$$

wofür man das Verhältnifs 10 : 18 : 6 setzen kann, welches die Formel $\dot{R}^{10}\ddot{S}i^{9} + 6\dot{H} = 9\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}\dot{H}^{6}$ erfordern würde. $\dot{R}$ ist hier $\dot{M}g$ mit wenig stellvertretenden $\dot{F}e$, da die Kalkerde zur Sättigung der Kohlensäure nicht ausreicht.

Hetzer berechnet unter Zugrundelegung anderer Atomgewichte unter mehren Verhältnissen 1 : 1,79 : 0,53 = 10 :

18 : 5 als das wahrscheinlichste, indem er noch, abgesehen von dem vermutheten Kohlensäuregehalt, das Material als rein betrachtet.

Vergleichen wir hiermit die Zusammensetzung des Schillerspaths von der Baste, so dürfte der Unterschied beider sich wohl heben lassen. Köhler (Pogg Ann. Bd. 11, S. 192 und Bd. 13, S. 102 Anmerk.) gab zwei Analysen, deren Mittel fast genau das von Rammelsberg in seinem Handbuche der Mineralchemie S. 532 angegebene ist, nämlich

Kieselsäure	43,90	mit Sauerstoff =	23,40		
Thonerde	1,50		0,70	1,43	in R enthalten
Chromoxyd	2,37		0,73		
Eisenoxydul	10,78		2,39	13,78 = 0,48 + 13,29	
Manganoxydul	0,55		0,12		
Magnesia	26,01		10,40		
Kalkerde	2,70		0,77		
Kali (Natron)	0,47		0,09		
Wasser (Glühverlust)	12,43		11,05		
	100,71.				

Es verhält sich aber 13,29 : 23,40 : 11,05 = 1 : 1,76 : 0,83, wofür Rammelsberg $1 : 1\frac{3}{4} : \frac{3}{4}$ setzt, das aber auch dem Verhältnifs 10 : 18 : 8 ziemlich nahe liegt. Da nun der Schillerspath an der Baste und überhaupt im Radauthale nach Streng mit Anorthit zusammen vorkommt, welcher nach seiner Analyse (Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1862 S. 525) Kali und Natron enthält, so dürfte der von Köhler angegebene Alkaligehalt von einer Beimengung dieses Minerals herrühren (Köhler vermuthete von Labrador) und es dürfte sich das obige Verhältnifs 10 : 18 : 8 nach Abzug dieser Beimengung noch genauer herausstellen. Der Unterschied zwischen dem Schillerspath von Todtmoos und dem von der Baste läge dann nur noch im höhern Wassergehalte des letzteren, welcher indessen sicher von Köhler zu hoch gefunden wurde. Denn abgesehen davon, dafs der Schillerspath nach Hetzer zwischen gewöhnlicher Temperatur und 100° einen Verlust von 3,08 Procent an Wasser erleidet, so mufs auch in dem Schillerspath der Baste eine gröfsere Menge von Bitumen angenommen werden als

in jenem vom glatten Stein. Uebrigens würde sich für lufttrocknes Material auch für den Schwarzwalder Schillerspath das Verhältnifs 10 : 18 : 8 berechnen. Man hat also die Wahl zwischen der oben mitgetheilten Formel oder $9\dot{R}\ddot{S}i + R\dot{H}^8$, einer Formel, welche dem früher von Rammelsberg (Handwörterbuch des chem. Theils der Mineralogie II. Suppl. S. 127) aufgestellten Verhältnisse entspricht. Dafs aber die Annahme und Berücksichtigung von eingesprengten Chromeisen auch bei dem Baste-Minerale nöthig ist, dürfte aus der Beobachtung Streng's (a. a. O.) hervorgehen, dafs die Bestandtheile des Schillerfelsens wohl sämmtlich mit »chromhaltigen Magneteisen« verwachsen sind. Rammelsberg sowohl als Streng (a. a. O. S. 533) nehmen freilich neuerdings eine Verunreinigung der von Köhler analysirten Masse durch Chromeisen nicht an, indem sie $\ddot{A}l$ und $\ddot{C}r$ beide als $\ddot{S}i$ ersetzend verrechnen; es mufs deshalb hier darauf hingewiesen werden, dafs die mikroskopische Untersuchung feiner Schillerspathblättchen von der Baste allerdings kleine schwarze Einsprenglinge von der bei unserem Material beschriebenen Art erkennen läfst. Nur scheint freilich, so weit man das aus der geringen Menge, welche man überhaupt mikroskopisch untersuchen kann, schliefsen darf, das Vorkommen spärlicher zu seyn. Es wird diefs aber auch durch die Köhler'sche Analyse bestätigt, welche einen beträchtlich geringern Gehalt an Thonerde nachweist, als die von Hetzer.

Wenn sich nun so der chemische Unterschied der beiden Schillerspathvarietäten auf ein Minimum reducirt, so bleibt noch der physikalische des specifischen Gewichts, der indessen für einen wesentlichen Unterschied nicht hinreichend ist. Denn es läfst sich das etwas geringere Gewicht des Minerals von Todtmoos auf seinen geringen Eisengehalt beziehen und scheint auch nach Fischer nicht constant. Auffallender ist die Differenz bezüglich des Vorkommens. Denn während die Abart von der Baste aus viel durchbrochenen Blättchen besteht und mit »grünem

Augit« (G. Rose, »Protobastit« Streng) regelmäfsig verwachsen ist, so dafs der Hauptblätterbruch beider Substanzen parallel geht, und G. Rose (Pogg. Ann. Bd. 82, S. 527) daraus schon schlofs, dafs der Schillerspath ein Umwandlungsproduct nach Augit seyn möchte, so sind die Blättchen und Schüppchen der Todtmooser Varietät vollkommen zusammenhängend und gleichförmig ausgebildet. Es scheint eben hier die Umwandlung weit vollständiger vor sich gegangen zu seyn, als dort. Denn dafs man auch hier ein Product der Umwandlung vor sich habe, wird wohl nicht zweifelhaft erscheinen; nur könnte man über die Art und Weise dieses Vorganges verschiedener Ansicht seyn.

Fischer (a. a. O. S. 141, 142), neigt zu der Ansicht, dafs der Schillerspath aus triklinoëdrischem Feldspath entstanden sey, wie er diefs an jenem von Volpersdorf und von der Baste nachweisen zu können glaubt. Streng's neueste Untersuchungen jedoch (a. a. O. S. 550) bestätigen die Rose'sche Ansicht in wenig modificirter Form. Nachdem Streng nämlich seinen »Protobastit« aufgestellt hatte, den jedoch Kenngott zu seinem Enstatit (vulgo Bronzit) zieht, dem zu widersprechen Streng endlich (S. 529) nicht nöthig zu haben glaubt; so ist es nun wohl als entschieden anzusehen, dafs das Substrat des Schillerspaths nicht Anorthit oder gar Labrador, sondern ein Mineral aus der Augitfamilie, der Bronzit oder Enstatit sey. Nach Streng würde aber diese Umwandlung noch weiter gehen bis in den Serpentin als Schlufsglied dieser Kette. Für den Schillerspath des »glatten Steins« ist dieser Gang noch nicht nachweisbar, obschon seine Beziehung zu Serpentin unläugbar ist. Die drei Stufen wären dann

$$\dot{M}g\ddot{S}i;\ 9\dot{M}g\ddot{S}i + \dot{M}g\dot{H}^6;\ 2\dot{M}g\ddot{S}i + \dot{M}g\dot{H}^2.$$

Immerhin ist der Sprung von der zweiten zur dritten Stufe noch grofs.

Die Stellung zum Serpentin für unser Vorkommen von anderer Seite kennen zu lernen, fertigte ich mir mikroskopische Schliffe des Gesteins von »glattem Stein« an, welche in der That für seine Genesis von Bedeutung zu seyn

scheinen. Obschon zwar dieser Gegenstand eigentlich einer getrennten Untersuchung werth ist und im Folgenden nicht abgeschlossen werden kann, will ich doch eine kurze Notiz an dieser Stelle nicht übergehen.

Das Bild eines solchen Schliffes stellt sich unter dem Mikroskop in unerwarteter Weise dar. Die Schillerspath-Schüppchen durchschwärmen das ganze Gestein, bis zu mikroskopischer Kleinheit herabgehend. Aber obschon sie in ganz gleichförmiger Grundmasse von den oben beschriebenen Eigenschaften zu liegen scheinen, welche man für structurlos zu halten geneigt ist, so stellt sich dieselbe bei hinreichender Vergrößerung von höchst eigenthümlicher *Zellenstructur* dar, ähnlich den Pflanzenzellen, nur weit unregelmäfsiger. Jedes, unter dem Mikroskop farblos oder hell bläulichgrün erscheinende Schillerspathblättchen, ist von einer ziemlich dicken Hülle gelblichgrüner Serpentinsubstanz umgeben und jede Hülle hat in Berührung mit der benachbarten ihre Gränzlinie behalten. Die farblosen Schüppchen ist gleichsam der Zelleninhalt, die grüne Hülle die Zellenmembran. Oder man könnte das Bild sich auch construiren, wenn man jeden Schillerspathkern sich in eine weiche Masse gewickelt denkt, wie etwa der Zuckerbäcker Mandeln mit einer Zuckerkruste versieht; man lasse darauf nur Alles, die festen Kerne mit den weichen Hüllen in einem Haufen zusammendrücken: die Gränzen bleiben sichtbar, verlieren aber ihre Rundung. Dafs die ganze Masse mit schwarzen undurchsichtigen Körnern und Aggregaten von Chromeisen (Ceylanit?) reichlich durchwachsen ist, welche aber in der serpentinartigen Masse reichlicher vorhanden sind, als in den Schillerspathschüppchen, bemerken wir erst an zweiter Stelle. Noch überraschender aber wird das Bild, wenn man es bei polarisirtem Lichte betrachtet. Denn die scheinbar gleichförmige Hülle, die Zellenmembran, bricht das Licht doppelt, vielleicht mit Ausnahme einiger Stellen. Es ist nämlich oft schwer, bei farbigen Objecten hierüber Gewifsheit zu erlangen. Zugleich bemerkt man hie und da feine Schnürchen von mehr faseriger Beschaffenheit, mit

der übrigen Serpentinmasse aufserdem übereinstimmend, durch gröfsere Strecken hindurchsetzend, entschieden doppelt brechend. Es liegt nahe, dieselben für Chrysotil zu halten, welchen Fischer in den dortigen Serpentinen angiebt, dessen Fasern aber parallel mit der Längenerstreckung gehen würden. Dann würde man auch geneigt seyn, die ganze Grundmasse für dichten (kryptokrystallinischen) Chrysotil zu erklären, womit die auffallende Doppelbrechung erklärt seyn würde. Indessen glaube ich nicht, dafs diefs nöthig ist. Denken wir nur daran, dafs auch die Zellenmembranen der Pflanzen, an sich aus amorpher Substanz bestehend, das Licht doppelt brechen, wegen ihrer Schichtenstructur, so ergiebt sich eine Erklärung unserer Beobachtung, welche vollkommen ausreichen dürfte, zugleich aber einen eigenthümlichen Gesichtspunkt für die Geschichte des fraglichen Gesteins feststellt. Man bezeichnet den ganzen Vorgang am einfachsten als eine Art von *Cämentationsprozefs*, das Cäment ist der dunkelgrüne, noch etwas harte Serpentin, das Verkittete der Schillerspath. Die Cämentirung ging von dem Umfange der Schillerspathpartikelchen aus, schritt concentisch weiter fort, griff wohl auch den Schillerspath selbst an und rückte so vor, bis sie überall an das, in gleicher Weise veränderte Nachbargebiet stiefs. Dabei haben wir nur nöthig, an eine Umwandlung des schon zwischen den Schillerspaththeilchen (damals vielleicht soeben aus Bronzit Neugebornen) Befindlichen zu denken. Die allmählich in concentrischen Lagen vorrückende Umwandlung rief nicht nur jene merkwürdige Zellenstructur hervor, sondern hinterliefs auch eine zwar amorphe Masse, welche indefs der eingetretenen Spannungsdifferenz wegen, sich gegen polarisirtes Licht gerade so verhält, wie alle Körper mit Lamellen- und Faserstructur. Um übrigens noch festzustellen, dafs an jener Zellenstructur und Doppelbrechung nicht etwa kohlensaurer Kalk oder Magnesia Antheil habe, wurde ein Stück des Serpentins angeschliffen, in Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt und Salzsäure zugefügt, auch nachher die höhere Temperatur, jedoch stets mit

Verminderung der Siedens, eine Zeit lang erhalten. Es konnte aber durchaus keine Entwickelung von Kohlensäure wahrgenommen werden. Das später zu durchsichtigem Blättchen geschliffene Stück (wobei die erste polirte Fläche unverändert belassen wurde) zeigte unter dem Mikroskop dasselbe Bild, welches schon oben beschrieben wurde.

Dafs auch der Serpentin ein Umwandlungsprodukt sey, kann also aus der Structur des Gesteins schon abgeleitet werden. Eine weitergehende Untersuchung dieses Gegenstandes, welche Interesse verdient, wird mir hoffentlich später möglich werden.

Saarbrück d. 7. April 1863.

VII. *Ueber den Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichts;* *von Dr. Albr. Schrauf,*

Custosadjuncten am Hof-Mineralien-Cabinet in Wien.

In einer frühern Abhandlung habe ich gezeigt, dafs es möglich ist, den Einfluſs der Variation der Dichte auf die Fortpflanzung des Lichts zu eliminiren, und zugleich zwei Functionen, das Refractions- und Dispersationsvermögen aufgestellt, welche sich als charakterisirende Merkmale der Substanz bewährten. Hiervon ist die unmittelbarste Folge, dafs die optischen Eigenschaften der zusammengesetzten Stoffe eine Function der Eigenschaften der Bestandtheile also in weitester Dependenz der Grundstoffe seyn müssen.

Die Fortpflanzung des Lichts erscheint somit in dieser Gestalt auf das innigste mit der Materie verknüpft, und deren wechselseitige Abhängigkeit zu finden, tritt uns, als ein vielleicht in dieser Form lösbares Problem entgegen. Mit der Enthüllung dieses Causalnexus wäre die schon oft gestellte Aufgabe gelöst, an den optischen Eigenschaften

der Bestandtheile, die des zusammengesetzten Stoffes zu ermitteln. Denn die Bestrebungen von Grailich, Hoek, Berthelot, Handl, Cooper und Kremers, die Brechungsexponenten im voraus zu berechnen, sind wohl nur deshalb vergebens gewesen, weil diese, ohne ein allgemeines Gesetz aufzusuchen, blofs einzelne Facta zu combiniren bestrebt waren.

Den Beginn zur Ermittelung des Causalnexus zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtfortpflanzung machte ich dadurch, dafs in meiner frühern Abhandlung nach Beseitigung des Einflusses der Dichte, die Theorie der Mischungen entwickelt wurde; die folgenden Zeilen sind aber nun der Theorie dieses Gegenstandes vollständig gewidmet.

Im ersten Theile der folgenden Abhandlung wird mit der Betrachtung des Einflusses der Gliederung der chemischen Formel auf die Eigenschaften der Verbindung begonnen, die Formen der herrschenden Functionen aufgestellt und hieraus die allgemeinen Gesetze des Causalnexus entwickelt; im zweiten Theile sollen diese gefundenen Sätze auf einige homologe Reihen der organischen Chemie angewendet deren Bildungsweise erforscht, und für die Glieder derselben das Refractions- und Dispersionsvermögen, so wie auch schliefslich der Brechungsexponent aus den Eigenschaften der Grundstoffe berechnet werden.

I. Allgemeine Relationen zwischen den Eigenschaften der Grundstoffe und Verbindungen.

§. 1 Um den Connex zwischen den optischen Eigenschaften der Grundstoffe und den der zusammengesetzten Stoffe zu emitteln, stütze ich mich vor allem auf die, in der frühern Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 116) angegebenen Sätze. Ohne daher alle dort entwickelten Definitionen wiederholen zu wollen, mufs ich dennoch einige der wichtigsten von denselben hier anführen, es sind diefs:

$$1) \qquad n = A + \frac{B}{A^2};\ \frac{A^2-1}{D} = M;\ \frac{B}{D^2} = N\ ^1);$$

1) Ich berechne im nachfolgenden nicht direct N, sondern wie im frühern Aufsatz $N\lambda_\varrho^2\, 10^7$, welches wenn nöthig sich leicht transformiren liefse.

2) »Das Brechungsvermögen jedes Körpers ist ein constantes, oder ein Multiplum hiervon mit den einfachsten Factoren aus der Reihe der natürlichen Zahlen«

$$m\left(\frac{A^2-1}{D}\right)=M.$$

3) »Die optischen Eigenschaften von Mischungen ändern sich proportional den Eigenschaften der Bestandtheile und den Procenten der Massen, mit welchen letztere in die Mischung eingetreten sind, unter der Form

$$MP = m_1 p_1 + m_2 p_2 + m_3 p_3 \quad . \quad . \quad .$$
$$NP = n_1 p_1 + n_2 p_2 + n_3 p_3 \quad . \quad . \quad .\text{«}$$

Diese Gesetze sind die Basis, von welcher beginnend, wir alle Relationen, welche zwischen den Grundstoffen und Verbindungen herrschen, ableiten sollen und wir müssen uns daher namentlich im Beginn auf 3) stützen, welches, da es den speciellen labilen Fall einer chemischen Verbindung, die Mischung, behandelt, doch für unser Thema einige Anknüpfungspunkte darbietet. Letztere, sammt den durch sie möglichen Folgerungen, sollen in diesem und dem nächstfolgenden Paragraphen erörtert werden.

Das Gesetz 3) gäbe nämlich selbst für Verbindungen schon die Methode der Berechnung an, wenn nicht durch die Theorien der Chemie ziemlich strenge die Mischung, von der Verbindung getrennt würde. Wohl ist die Constanz des Siedpunktes das einzige absolut unterscheidende Merkmal; doch ist man gewohnt, da für Verbindungen auch beschränktere Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile und daher eine gewisse Stabilität vorhanden ist, beide zu sehr zu trennen, als dafs eine unbeschränkte Anwendung von 3) erlaubt wäre. Wohl existiren unter den Gasen einige, welche, wie die Dichtigkeitsableitung zeigt, ohne Condensation der Radicale entstanden und als Mischung denkbar sind; für diese sollte daher ein Analogon zu 3) herrschen.

In Folge dessen kann man vermuthen, dafs der Satz der Mischungen, da er auf Gase speciell anwendbar ist, für dieselben aber auch das allgemeine Gesetz der Verbindungen gelten mufs, ein specieller Fall des letzteren sey.

Ein zweites, bei der Vergleichung der Mischungen mit den Verbindungen, sich ergebendes Moment ist die Frage nach der Zerlegung in Factoren. Während nämlich bei den Mischungen, die gemischten Stoffe direct zur Berechnung zugezogen werden konnten, erhebt sich hier die Frage, unter welcher Gestalt M und N der zusammengesetzten Stoffe von M und N der Bestandtheile abgeleitet werden können, ob als Functionen der primären- oder secundären Radicale. Die allgemeine Form dieser Ableitungen liefse sich etwa durch folgende Gleichung

$$M(abcd) = F({}_1fM(ab) + {}_2fM(cd))$$
$$M(abcd) = F(f_1 M(a) + f_2 M(b) + f_3 M(c) + f_4 M(d))$$

ausdrücken, welche nun nicht ident sind, da die erste mit Berücksichtigung der weiteren Zerlegung in Factoren allgemein unter Form

$$M(abcd) = F^1 M(f_1 (a) + f_2 M(b) + f_3 M(c) + f_4 M(d))$$

dargestellt werden könnte.

Es ist daher der Einfluſs der secundären Bestandtheile wohl zu ermitteln und zugleich zu erörtern, ob nicht; im Falle sie postulirt werden müssen, es dennoch möglich sey, mit Umgehung derselben direct auf die primären Radicale recurriren zu können. Die wichtige Frage muſs daher vor allem erledigt werden, ob wir die Stoffe in ihren theoretisch-chemischen, oder bloſs in ihren durch die Zahlen der Analyse gegebenen synthetischen Formeln zu betrachten haben.

§. 2. Diese angeregte Frage, ob die durch die theoretische Formel angezeigte hypothetische Juxtaposition der Molecüle von Einfluſs sey, zu beantworten, ist möglich, wenn wir verschiedene Stoffe von theoretisch verschiedener, aber synthetisch gleicher Formel betrachten; als solche können uns isomere und polymere Körper der organischen Chemie gelten. In der nachfolgenden Tafel sind nur die Berechneten M einiger solcher Stoffe, für welche sichere Beobachtungen vorlagen, zusammengestellt.

Tabelle I.

Formel		d	$t°$	μ	M
$C_6H_6O_4$	Propion-Säure	0,996	15	1,376	0,001160
»	Essigsaures Methyl	0,944	0	1,3576	0,001154
»	Ameisens. Aethyl	0,940	0	1,3570	0,001157
$C_{10}H_{10}O_4$	Valeriansäure	0,935	15	1,3952	0,001309
»	Buttersaures Methyl	0,893	15	1,3752	0,001291
$C_{14}H_{14}O_4$	Oenanthylsäure	0,917	15	1,4093	0,001391
»	Valerians. Aethyl	0,870	15	1,3904	0,001386
»	Essigsaures Amyl	0,863	15	1,3904	0,001398
$C_{20}H_{16}$	Colophen	0,940	—	1,5210	0,001807
»	Tereben	0,864	—	1,4740	0,001796
»	Terebilen	0,843	—	1,4730	0,001750
$C_{10}H_{10}$	Amylen	0,663	0	1,3716	0,001718
$C_{20}H_{20}$	Diamylen	0,777	0	1,4216	0,001697
$C_{30}H_{30}$	Triamylen	0,813	0	1,4485	0,001744
$C_{32}H_{32}$	Ceten	0,789	0	1,4630	0,001705
$C_{12}H_{12}O_4$	Capronsäure	0,925	15	1,4022	0,001351
$C_{12}H_{12}O_4$	Buttersaures Aethyl	0,880	15	1,3778	0,001319
$C_6H_6O_2$	Aceton	0,814	15	1,3591	0,001345

Bevor wir zur Discussion der in dieser Tafel ausgesprochenen Resultate übergehen können, ist es noch nöthig über die hier in Anwendung gekommenen Zahlen einiges zu bemerken.

Die Brechungsexponenten der Reihe $C_nH_nO_4$ wurden theils den Beobachtungen Delff's (Liebig und Kopp. Jahrb. 1854), theils den neuesten Angaben von Landolt (Pogg. Ann. Bd. 117) entnommen; Aceton wurde von Jamin, die Kohlenwasserstoffe von Becquerel und Cahours, die Amylene von Ad. Weifs (vide: Bauer über Amylene, Wiener Sitzsb. Bd. XLIV) bestimmt [1]).

Da aber bei den meisten dieser Substanzen die Dispersion nicht genau bekannt ist, so mufste ich mich begnügen

1) Wegen näheren Literaturangaben verweise ich auf meine frühere Abhandlung.

statt A den Brechungsexponenten μ selbst zur Berechnung von M zu benutzen; die hiedurch entstehende Ungenauigkeit ist jedoch, da ich μ_ϱ anwendete, nicht so grofs, um das Resultat vollständig unrichtig zu machen.

Geht man nun zur Betrachtung der Resultate von Tab. I über, so sieht man, dafs die zusammengestellten Complexe von Stoffen, unabhängig von ihrer chemisch-theoretischen Gliederung ein identisches Refractionsvermögen besitzen; M bleibt constant, sowohl für die isomeren, als auch polymeren Verbindungen. Es lassen sich daher mit genügender Sicherheit folgende Sätze aufstellen.

4) »Das Brechungsvermögen isomerer und polymerer Körper von homologer Zusammensetzung ist für jede Gruppe derselben ident.«

5) »Das Brechungsvermögen zeigt sich nur von der synthetischen, nicht aber von der bisherigen theoretischen Gliederung der chemischen Formel abhängig.«

6) »Secundäre Bestandtheile müssen im Falle ihres Vorhandenseyns für isomere Körper ident seyn und können daher nicht mit den theoretisch-postulirten zusammenfallen.«

7) »Die theoretisch-secundären Bestandtheile haben keinen nothwendigen Einfluss auf die Fortpflanzung des Lichts.«

§. 3. Durch die Schlufssätze des vorigen Paragraphen erhalten wir nun die Gewifsheit, dafs wir bei allen spätern Untersuchungen uns weder auf die theoretische Formel, noch auf die secundären Bestandtheile stützen dürfen, und dafs dieselben richtig seyn müssen, wenn wir für sie die Formel

$$M(abcd) = F(f_1(Ma) + f_2(Mb) + f_3(Mc) + f_4(Md))$$

zu Grunde legen.

Die Gewifsheit der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der synthetischen Formel fördert aber noch anderseits die Erkenntnifs des Causalnexus. Fällt nämlich alle theoretische Gruppirung hinweg, so zeigt die Formel nur noch das Mischungsverhältnifs der Grundstoffe; denn die empirische ist, wie nur allzubekannt, der Index der Ge-

nichtprocentualen-Zusammensetzung aus den Grundstoffen mit Berücksichtigung der für sie angenommenen Aequivalente. Wir sind hiedurch berechtigt, die Verbindungen gleichsam als constante Mischungen für den Zweck unserer jetzigen Untersuchungen zu betrachten und die Gewichtsprocente der verbundenen Radicale in die Gleichung einzuführen, so dafs wir daher erhalten

$$M(abcd)P = F(p_1 f_1(Ma) + p_2 f_2(Mb) + p_3 f_3(Mc) + p_4 f_4(Md))$$

Es ist also bei den Verbindungen analog mit den Mischungen der Fall, dafs die optischen Eigenschaften derselben proportional mit denjenigen der Grundstoffe und den Gewichtsverhältnissen, in welchen letztere verbunden sind, sich ändern. Während aber bei den Mischungen die Gewichtsantheile direct bestimmt werden können, ist diefs bei Verbindungen nur indirect möglich durch die Einführung des Productes aus Aequivalentzahl und Gewicht. Nennt man daher die Zahl der auftretenden Aequivalente $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3 \ldots$, die Aequivalentgewichte $g_1 g_2 g_3$, so ist daher die allgemeine Gleichung

$$M(abcd) = \frac{F[f_1(Ma)\alpha_1 g_1 + f_2(Mb)\alpha_2 g_2 + \ldots]}{\alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 + \ldots} \quad (A).$$

Die hier entwickelten Sätze über das Refractionsvermögen, müssen auch für das Dispersionsvermögen gelten, da N mit M analoge Bildungsweise besitzt, obgleich es wegen Mangels an Beobachtungen nicht möglich ist, sie direct für letzteres zu entwickeln; wir haben daher

$$N(abcd) = \frac{\Phi[\varphi_1(Na)\alpha_1 g_1 + \varphi_2(Nb)\alpha_2 g_2 + \ldots]}{\alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2 + \ldots} \quad (B).$$

Um nun diese Gleichungen zu vereinfachen und zugleich Rechnungsfunctionen einzuführen, welche für den fortdauernden Gebrauch handsam sind, bilde ich neue optische Constanten aus den obigen Producten $M\alpha g$ und $N\alpha g$, für welche der Satz gilt:

8) »Das Product aus dem Refractions- oder Dispersions-

vermögen, dem Aequivalentgewicht [1]) und der Zahl der Aequivalente eines Stoffes ist das Refractions- oder Dispersionsaequivalent desselben, unter der Form darstellbar:«

$$\mathfrak{M} = Mag \qquad \mathfrak{N} = Nag.$$

Aufser dieser, durch die Einführung von $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ bewirkten Vereinfachung der Gleichungen (A) und (B) läfst sich noch eine weitere durch die Bestimmung der Functionen F, f, Φ, φ bewerkstelligen. Recurrirt man nämlich auf das Gesetz (2), so erkennt man, dafs diese Functionen nicht zusammengesetzter Art, sondern nur *Factoren* aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgeschlossen, seyn können. Die Gleichungen (A), (B) nehmen daher die Form an:

$$\mathfrak{M}(aacd) = m(m_1\mathfrak{M}(a) + m_2\mathfrak{M}(b) + m_3\mathfrak{M}(c) + \ldots) \quad (C)$$
$$\mathfrak{N}(abcd) = n(n_1\mathfrak{N}(a) + n_2\mathfrak{N}(b) + n_3\mathfrak{N}(c) + \ldots) \quad (D)$$

und führen zu folgenden allgemeinen Gesetzen:

9) »Das Refractions- oder Dispersionsaequivalent einer Verbindung, ist das Product der arithmethischen Summe von den unbestimmten Multiplis von $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ der Radicale in einem unbestimmten Faktor aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgeschlossen.«

10) »Die in den Gleichungen (C), (D) auftretenden unbestimmten Factoren des Refractions- oder Dispersionsaequivalents aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgeschlossen, können als die Indices der Refractions- oder Dispersionscondensation betrachtet werden.«

§. 4. Wir sind durch die Untersuchungen des vorigen Paragraphs zu einem Gesetze gelangt, welches uns zeigt, dafs der Causalnexus zwischen den optischen Eigenschaften der Verbindungen und denjenigen ihrer Radicale blofs durch

1) Da die Mehrzahl der chemischen Formeln für die von mir in dieser Abhandlung benutzten Beobachtung noch mit den älteren Aequivalentzahlen H = 1, O = 8 geschrieben sind, so habe ich dieselben auch noch hier beibehalten; ich bemerke zugleich, dafs aber auch eine Veränderung des Aequivalentgewichts z. B. H = 1, O = 16, auf die absolute Gröfse von M und $\mathfrak{M}$ *vollständig ohne Einfluſs* ist, da das Product ag dennoch constant bleibt.

eine allgemeine summatorische Function gebildet ist. In den nachfolgenden Paragraphen haben wir also den Beweis der Richtigkeit des Gesetzes zu liefern, anderseits aber auch das Wesen, der in 10) angegebenen Condensation zu erörtern. Bevor jedoch diese Fragen beantwortet werden, ist es noch unerläfslich einige, die Elemente der Rechnung betreffende Angaben zu machen, welche einerseits die Schreibweise der Formeln, anderseits die Constanten der Grundstoffe betreffen.

Was die Schreibweise der Formel (*C*), (*D*) anbelangt, so habe ich, sobald durch den Titel der Columne die Unterscheidung zwischen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ getroffen war, aus beiden Gleichungen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ weggelassen und die Factoren m, n, die Indices der Condensation, als Exponenten geschrieben, um sie vom Aequivalentindex zu trennen; wodurch wir also beispielsweise die Form erhalten

$$\mathfrak{M}[a_\alpha b_\beta c_\gamma \ldots = ((a_\alpha)^{m_1} + (b_\beta)^{m_2} \ldots)^m].$$

Im Falle der Gleichheit von m_1, m_2 usw. können dieselben zur Vereinfachung nur einmal als Exponenten der Summe geschrieben werden. Die Bezeichnungsmethode, welche alsogleich die Construction von $\mathfrak{M}$ oder $\mathfrak{N}$ der Verbindung angiebt, habe ich mit Anwendung der durch das Weglassen des Summenzeichens entstehenden Kürzung durchweg benutzt.

Ein zweiter Gegenstand dieses Paragraphen ist die Berechnung der *M* und *N* der Radicale, um dieselben unsern künftigen Berechnungen zu Grunde legen zu können. Sammelt man aber die optischen Beobachtungen an Grundstoffen, so haben wir nur wenige genaue, welche von Dulong und Petit, Dale und Gladstone, De Roux und mir herrühren, und selbst bei diesen ist auf die Verhältnisse der Dispersion keine oder doch zu wenig Rücksicht genommen worden, um aus ihnen das Dispersionsvermögen mit einer Genauigkeit zu berechnen, welche es gestatten würde *N* und $\mathfrak{N}$ für künftige Berechnungen als Grundlage anzunehmen; hingegen ist die Dispersion bei allen in soweit eliminirt, dafs zur Berechnung von *M* nur Zahlen angenom-

men wurden, welche entweder A selbst, oder doch μ_ϱ sind, um hiedurch eine dem wirklichen M möglichst genäherte Zahl zu erlangen. Den Dichtigkeitsbeobachtungen lege ich ferner in diesem Aufsatze, wie in dem frühern für feste und flüssige, ganz analog den Gasen, die Dichte der Luft als Einheit zu Grunde, daher wenn die Dichte ersterer d (mit $d(HO) = 1$), die letzterer δ genannt wird, so ist das Verhältnifs angenommen

$$d = 773{,}48\,\delta,$$

Nach diesen Erörterungen über die angewendeten Zahlen gebe ich zur Anführung des Refractionsvermögens und der Aequivalente der Grundstoffe über, welche in Tabelle II zusammengestellt sind.

Tabelle II.

Formel		D	$A = \alpha_\varrho$	M	m	ag	$\mathfrak{M}$
H	Wasserstoffgas	δ=0,0685	1,000138	0,004050	1	1	0,004050
O	Sauerstoffgas	δ=1,1026	1,000272	0,000489	1	8	0,003912
N	Stickstoffgas	δ=0,976	1,000300	0,000602	1	14	0,008428
Cl	Chlorgas	δ=2,47	1,000772	0,000627	1	35,5	0,022258
C	Diamant	d=3,55	2,434	0,001810	1	6	0,010860
$(C)^{\frac{1}{2}}$	Kohlengas	—	—	0,000905	$\frac{1}{2}$	6	0,005430
S	Schwefel	d=2,065	2,053	0,002017	1	16	0,032272
$(S)^{\frac{1}{2}}$	—	—	—	0,001000	$\frac{1}{2}$	16	0,016000
$(S)^{\frac{1}{4}}$	Schwefeldampf	δ=6,617	1,001629	0,000492	$\frac{1}{4}$	16	0,007872
P	Phosphor	d=1,823	2,106	0,002437	1	31	0,075547
$(P)^{\frac{1}{2}}$	—	—	—	0,001230	$\frac{1}{2}$	31	0,038300
$(P)^{\frac{1}{4}}$	Phosphordampf	δ=4,355	1,001364	0,00626	$\frac{1}{4}$	31	0,019406
As	Arsendampf	δ=10,39	1,001114	0,000218	$=?$ $=\frac{1}{6}$	75	0,016350
Hg	Quecksilberdampf	δ=6,976	1,000556	0,000159	$=?$ $=\frac{1}{10}$	100	0,015900

Die Tabelle II. gewährt nebst den Elementen der Grundstoffe auch noch einige Aufschlüsse über die Refractionscondensation.

Wir sehen dieselbe nämlich nicht blofs, wie das Gesetz (C) angiebt, in Verbindungen auftreten, sondern selbst Radicale weisen dieselbe bei Molecularveränderungen von Bedeutung auf; hiedurch erhalten wir einen Anhaltungspunkt über den Werth der Factoren m in Gleichung (C), da der

Schluſs wohl erlaubt ist, daſs die Radicale nur mit jenen M in eine Verbindung eintreten werden, welche ihnen selbst in dem analogen Molecularzustand zukommt z. B. S in gasartigen Verbindungen mit $\mathfrak{M}$ seines gasartigen Zustandes.

Ferner sehen wir in obiger Tafel die Condensation nur dort auftreten, wo auch häufige Aenderungen des Molecularzustandes beobachtet sind; bei permanenten Stoffen hingegen wurde meist $m = 1$ angegeben.

Durch diese Betrachtung haben wir wieder einige Sätze gewonnen, welche wir, da die Verhältnisse der Dispersion mit derjenigen der Refraction analog seyn müssen, allgemein so formuliren können:

11) »Die Radicale treten mit jener Refractions- oder Dispersions-Condensation in eine Verbindung ein, welche ihnen, entweder im freien Zustande oder in einer analogen Verbindung, bei einem gleichen Molecularzustand zukommt.«

12) »Der Condensationsindex nähert sich im Verhältniſs zur Vergröſserung der Permanenz des Molecularzustandes der Einheit.«

§. 5. Am Schlusse des vorigen Paragraphen wurden einige auf synthetischem Wege ermittelte Gesetze aufgestellt; um aber die physikalische Bedeutung einer Aenderung der Constanten M und N zu würdigen, ist es nöthig, im Nachfolgenden eine Ableitung derselben von anderen Gesichtspunkten, als in meiner früheren Abhandlung, ausgehend zu geben.

Die Function M läſst sich nämlich entwickeln aus dem bekannten mechanischen Lehrsatze: »Der Unterschied zwischen den lebendigen Kräften Anfangs und Ende der Bewegung ist gleich dem Unterschiede zwischen den wirksamen und verzögernden Kräften.«

Wendet man diesen Satz auf die Fortpflanzung des Lichts in einem Körper an, so ist, da alle Brechungsexponenten auf die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit des Lichts $= 1$ reducirt sind, die Anfangs-Geschwindigkeit beim Eintritt in den Körper $= 1$, die End-Geschwindigkeit $= \frac{1}{A}$ zu

setzen; seyen ferner X_a die wirkenden, X_v die verzögernden Kräfte, so ist, da

$$v_a : v_i = 1 : \frac{1}{A} = A : 1$$

$$mA^2 - m.1^2 = 2(X_a - X_v)$$

Da aber die Masse $m = vd$ und bei gleich angenommenem Querschnitt das Volumen gleich ist dem durchlaufenen Weg $v = s$; so folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{A^2-1}{d} &= \frac{2v}{m^2}(X_a - X_v) \\ M &= \frac{2v}{m^2}(X_a - X_v) = \frac{2s}{m^2}(X_a - X_v). \end{aligned}\right\} (E).$$

Wir erhalten somit das Gesetz, da die Masse vernachlässigt werden kann:

13) »Das Brechungsvermögen ist gleich dem doppelten Producte aus dem Volum oder durchlaufenen Weg in den Unterschied der wirkenden und verzögernden Kräfte während der Fortpflanzung des Lichts.«

14) »Da bei ungeändertem Molecularzustand voraussichtlich auch die wirkenden und verzögernden Kräfte gleich bleiben müssen, so ist eine Folge der im Gesetze (1) ausgesprochenen Constanz von M, dafs in (E) der Factor v oder s vernachlässigt werden kann, so lange trotz eintretender Dichtigkeits-Aenderungen der innere Molecularzustand ungeändert bleibt.«

15) »Da bei gleichbleibendem Molecularzustand der Factor v oder s vernachlässigt, die wirkende Kraft ferner *immer gleich* bleibt (man kann immer gleiche Massen postuliren), schliefslich die Lichtfortpflanzung als eine Bewegung von Molecül zu Molecül betrachtet wird: so folgt hieraus *a*) dafs die verzögernden Kräfte Molecularkräfte sind, welche bei gleichbleibender Anzahl und Gröfse der Molecüle constant bleiben, *b*) dafs als Factor nicht das Volum, sondern nur der zurückgelegte Weg angenommen werden kann, *c*) dafs s proportional gesetzt werden mufs der Anzahl der in Bewegung gesetzten Molecüle«.[1])

1) Ohne weiter als nöthig ist meinen spätern theoretischen Untersuchungen vorgreifen zu wollen, bemerke ich, dafs wir in Folge von 13) und 15) durch eine Hypothese zur allgemeinen Definition von $\mathfrak{M}$ gelangen.

Durch diese Sätze wird nun die Bedeutung der Refractionscondensation klar. Bei jeder molecularen Aenderung, wobei Gröfse und Anzahl der Molecüle geändert wird, ist somit in Folge von (16) bei der Ableitung von M sowohl auf die Aenderungen von Xv, als auch auf die Variation der Anzahl der, auf gleichem Wege, in Bewegung gesetzten Molecüle zu achten. Sey nun für die verschiedenen Molecularzustände eines Körpers:

$$s^a [X_a - X_v^a] = M_a$$
$$s^b [X_a - X_v^b] = M_b$$

wobei nun

$$M_b = m A_a$$

ist, so folgt consequent

$$s^b = f(m)\, s^a$$
$$X_v^b = F(m)\, X_v^a$$

16) »Der Index m der Refractionscondensation ist eine bei wechselnden Aggregatzuständen von den Aenderungen der Anzahl der Atome und der verzögernden Kräfte abhängige Zahl.«

Geht man zur Betrachtung der Dispersionscondensation über, so kann man sich bei derselben auf den schon in der früheren Abhandlung angegebenen Satz stützen: »die Dispersion ist abhängig im verkehrt quadratischen Verhältnisse der Distanz der Molecüle.« Hiedurch tritt dieselbe in die Kategorie der im verkehrt quadratischen Verhältnisse wirkenden Kräfte ein und kann analog den Störungen betrachtet werden. Die hiedurch in Rechnung zu ziehenden Elemente müssen daher Gröfse, Masse und Distanz der sich gegenseitig störenden Molecüle seyn.

Setzt man voraus, dafs alle Atome gleich schwer sind, so ist das Moleculargewicht eine die Anzahl der Atome andeutende Zahl; — hieraus und aus der Gleichung (E) folgt also: dafs $\frac{1}{\mathfrak{M}}$ gleich ist dem Verhältnifs der bewegten Atome zu den vorhandenen, multiplicirt mit dem Unterschied der wirkenden und verzögernden Kräfte; oder im allgemeinsten Falle, dieser Unterschied selbst.

»Eine Dispersionscondensation eines und desselben Radicals kann daher eintreten, wenn *a*) bei Aenderungen des Molecularzustandes Gröfse und Distanz der Molecüle geändert wird, oder *b*) wenn durch Hinzutreten eines anderen Radicals, also bei Bildung einer Verbindung, die Combination der sich störenden Elemente, d. i. die Masse derselben, geändert wird, wie diefs die Betrachtung der allgemeinen Anziehung $\frac{Pp}{v2}$ zeigt. Als Beispiel hiefür könnten vielleicht die Aggregatzustände des Kohlenstoffs als Diamant, Kohlengas und in den Kohlenwasserstoffverbindungen gelten; in den beiden ersten Fällen bleiben die sich störenden Massen dieselben, während hingegen im letzten sich nicht mehr *CC* sondern *CH* gegenseitig stört. Der Index der Dispersionscondensation ist daher zerlegbar in eine Summe zweier

$$n = n_1 + n_2$$

wobei n_1 den obigen Fall *a*), n_2 den Fall *b*) betrifft.

Wegen der Abhängigkeit von n_1 von der Gröfse und Distanz der Molecüle mufs daher auch seyn:

$$n_1 = f(m)$$

Nach diesen Erörterungen kann man folgende Sätze über die Dispersion aufstellen:

17) »Das Dispersionsvermögen ist abhängig von der Gröfse, Distanz und Masse der sich gegenseitig störenden Molecüle.«

18) »Der Index n der Dispersionscondensation zerfällt in eine Summe $n_1 + n_2$, wo n_1 die Condensation anzeigt, welche in einem Radicale durch die Aenderungen in der Gröfse und Distanz der Molecüle; n_2 hingegen diejenige welche durch das Hinzutreten eines zweiten Radicals, also durch die Aenderung der sich störenden Massen bewirkt wird.«

19) »Da n_1 analog der Refractionscondensation von Zahl und Gröfse der Molecüle auf einem gegebenen Raum abhängen, so folgt

$$n_1 = \varphi(m).«$$

Diese Sätze nun liefsen sich aus den Betrachtungen der obwaltenden Verhältnisse deduciren[1]) und werden für die folgenden Untersuchungen wenigstens einige Anhaltspunkte über Wesen und Gröfse der Condensationen gewähren.

§. 6. Um nun die Richtigkeit der bisher gewonnenen Resultate zu bewahrheiten, habe ich mit Zugrundelegung derselben aus den in Tabelle II. gegebenen $\mathfrak{M}$ der Grundstoffe einige Refractionsaequivalente von Verbindungen, deren Brechungsexponenten bereits (Dulong und Petit, Delffs, Dale und Gladstone) bekannt sind, berechnet. Die Sätze über die Dispersion können auf solche Weise nicht controlirt werden, da die Kenntnifs der Dispersion der Grundstoffe mangelt und können daher erst im 2ten Theile ihre Betrachtung finden.

Der 1ste Theil der Tafel enthält die Data der Beobachtung, der 2te die der directen Berechnung aus den Elementen der Grundstoffe mit Zugrundelegung der in Columne *RF* angegebenen Condensation; die in der Columne *RF* angegebene Rechnungsformel zeigt daher unmittelbar die bei der Berechnung angewendete Methode.

1) Den §. 16 Pogg. Ann. S. 591 ziehe ich als zu speciell zurück.

Tabelle III.

Formel		αg	D	μ	M	$\mathfrak{M}$	R. F.	$\mathfrak{M}r$	Mr
ClH	Chlorwasserstoff	36,5	1,254	1,000449	0,000717	0,026176	ClH	0,026308	0,000720
NH_3	Ammoniakgas	17	0,591	1,000385	0,001303	0,022151	NH_3	0,020148	0,001169
CO	Kohlenoxydgas	14	0,972	1,000340	0,000699	0,009786	$(C)\frac{1}{2}O$	0,009342	0,000667
CO_2	Kohlensäuregas	22	1,524	1,000449	0,000588	0,012936	$(C)\frac{1}{2}O_2$	0,0013254	0,000602
SH	—	17	—	—	—	—	SH	0,036322	0,002137
»	Schwefelwasserstoffgas	»	1,178	1,000644	0,001093	0,018581	$(SH)\frac{1}{1}$	0,018160	0,001069
PH_3	—	34	—	—	—	—	PH_3	0,087697	0,002579
»	Phosphorwasserstoffgas	»	1,256	1,000789	0,001258	0,042772	$(PH_3)\frac{1}{2}$	0,043848	0,001289
C_2H_2	—	14	—	—	—	—	C_2H_2	0,029820	0,002130
»	Aethylen	»	—	[Amylen	0,001718	5×0,024052]	$(C_2H_2)\frac{4}{5}$	0,023856	0,001705
»	Elaylgas	»	0,980	1,000678	0,001383	0,019362	$[(C_2H_4)\frac{4}{5}]\frac{14}{5}$	0,019076	0,001364
C_2H_4	—	16	—	—	—	—	C_2H_4	0,037920	0,002370
»	—	»	—	—	—	—	$(C_2H_4)\frac{4}{4}$	0,030336	0,001896
»	Sumpfgas	»	0,559	1,000443	0,001584	0,025344	$[(C_2H_4)\frac{4}{4}]\frac{14}{5}$	0,024268	0,001516
CS_2	—	38	—	—	—	—	CS_2	0,075404	0,001985
»	Schwefelkohlenstoff	»	1,2931	1,5738	0,001477	0,056126	$(CS_2)\frac{3}{4}$	0,056553	0,001488
»	Schwefelkohlenstoffdampf	»	2,644	1,001500	0,001135	0,043130	$[(CS_2)\frac{3}{4}]\frac{3}{4}$	0,042415	0,001116
C_2N	Cyan	26	—	—	—	—	C_2N	0,030148	0,001160
»	Cyangas	»	1,818	1,000834	0,000917	0,023842	$(C_2N)\frac{3}{4}$	0,022611	0,000870
$C_2H_2O_4$	Ameisensäure	46	1,23	1,3639	0,000904	0,041584	$(C_2H_2)\frac{4}{5}O_4$	0,039496	0,000858
$C_2H_4O_2$	Holzgeist	32	0,815	1,3307	0,001223	0,039136	$(C_2H_4)\frac{4}{5}O_2$	0,036160	0,001192
C_2NH	Cyanwasserstoffgas	27	0,944	1,000451	0,000955	0,025785	$(C_2N)\frac{3}{4}H$	0,026661	0,00985

Betrachtet man nun die in dieser Tafel zusammengestellten Resultate der Rechnung und Beobachtung, so ist die Uebereinstimmung der Zahlen so vollkommen, dafs die Gesetze, auf welche die Berechnung gegründet war, unbedingt gültig seyn müssen; die Tabelle III. ist daher ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit der in den vorhergehenden Paragraphen entwickelten Theorie.

Einige der früher gefundenen Gesetze lassen sich selbst aus der Tafel synthetisch ableiten, wenn man die in Columne *RF* angegebenen Berechnungsmethoden vergleicht, und die auffallenden Facta unter einem Gesichtspunkt subsumirt. Im Nachfolgenden soll diefs versucht werden.

Die erste Partie der in Tafel III. zusammengestellten Stoffe umfafst Gase, welche ebenfalls von Gasen als Radicalen abgeleitet sind; für dieselben ist die Condensation $m = 1$ geltend, da keine moleculare Aenderung des Radicals nöthig war; aus entgegengesetztem Grunde haben andererseits die Verbindungen CO und CO_2 eine Condensation, denn da C für die verschiedenen Aggregatzustände verschiedene $\mathfrak{M}$ besitzt, so mufs auch in die Verbindung jenes $\mathfrak{M}$ gezogen werden, welches Kohlenstoff als Gas besitzt. Diefs stimmt vollkommen mit dem Gesetze 11).

Hierauf folgt eine Reihe von Stoffen, welche in Folge ihrer leichten Condensirbarkeit mehrfache Molecularzustände aufweisen. Dieselben können für ihren primären Zustand (fest oder flüssig) mit der Condensation $m = 1$ berechnet werden; jede nun folgende Molecularveränderung, z. B. der Uebergang in den ausdehnsamen Zustand, trifft daher sowohl chemisch als optisch die Verbindung in ihrer Totalität, daher keine Partialcondensation auftritt. Tritt nun eine Reihe von successive aufeinander folgenden Aggregatzuständen ein, so wird jeder derselben durch dieselbe Molecularänderung, also auch durch dieselbe Condensation aus den früher bestehenden abgeleitet. Diefs spricht sich in der Tafel aus und die berechneten Zahlen sind so übereinstimmend, dafs kein Zweifel an der Richtigkeit möglich ist.

Man könnte daher schon hieraus die Gesetze 9), 10), 12) erkennen, sowie auch als neu folgende aufstellen:

20) »Besitzt ein Stoff mehrere Aggregatzustände, so ist jeder nachfolgende von dem vorhergehenden durch eine, für die specielle chemische Verbindung gleichbleibende Molecularänderung und Refractionscondensation ableitbar, der primäre Zustand hingegen mit $m = 1$ berechenbar.«

Den Schluss der Tafel bilden ternäre Stoffe, die unter der Voraussetzung berechnet sind, dass jeder Bestandtheil, welcher binär eine selbstständige Verbindung bildet, auch mit den Eigenschaften, welche er daselbst hat, eintritt, daher auch Radicale, welche relativ permanenter sind, den Condensationen weniger ausgesetzt sind. Die Uebereinstimmung der Rechnung und Beobachtung ist auch in diesem Falle so genügend, dass hiedurch das frühere Gesetz 11) bewiesen wird.

Während nun alle Sätze über das Refractionsvermögen durch die Tafel bestätigt werden, ist es hingegen unmöglich, auf gleiche Weise die die Dispersion betreffenden zu erörtern, da die Beobachtungen mangeln; wir können daher deren Geltung nur durch die zwischen M und N herrschende Analogie, andererseits durch einige im folgenden Theile gegebene Ableitungen erhärten.

§. 7. Durch alle diese Betrachtungen nun ward der Beweis geliefert für die Richtigkeit der in diesem Theile aufgestellten Theorie und Lehrsätze, welche den Causalnexus zwischen der Fortpflanzung des Lichts und der chemischen Constitution darstellen. Es gelang die Frage, ob die optischen Eigenschaften der Verbindungen von denjenigen der Radicale ableitbar seyen, bejahend zu beantworten und durch Zahlen zu beweisen. Wohl mögen die bis jetzt gefundenen Gesetze nur specielle Fälle des allgemeinen seyn; doch werden sie eine genügende Grundlage darbieten um durch jene zu diesem, wenn einst genügendes Beobachtungsmaterial vorliegen wird, aufzusteigen. Um die endliche Erreichung dieses Zieles zu ermöglichen, sind noch einige Vorfragen, welche auch Gegenstände meiner folgen-

den Untersuchungen sind, zu erledigen, es sind diefs die Ermittelung der optischen Constanten der Grundstoffe, und des Causalnexus der Condensationen m und n.

In dieser Abhandlung werde ich aber keine weitere allgemeine Theorie entwickeln, sondern im zweiten Theile die gefundenen Lehrsätze auf einige Reihen der organischen Chemie anwenden, wodurch einerseits deren Richtigkeit und namentlich in Beziehung auf Dispersion bewiesen, andererseits für die Constitution der Verbindungen einige interessante allgemeine Anknüpfungspunkte gewonnen werden.

II. Theorie der homologen ternären Reihen aus der organischen Chemie.

§. 8. Die im ersten Theile aufgestellten Gesetze müssen wohl gültig seyn auch für grofse Reihen von Verbindungen, welche einer analogen Bildungsweise unterliegen, wie diefs namentlich bei den Verbindungen C_m, H_n, O_p der Fall ist; allein es tritt wegen ihrer ähnlichen Bildung der Gedanke nahe, ob es nicht specielle Sätze gebe, welche die Berechnung der einzelnen Glieder erleichtern und das beständige Recurriren auf die Grundstoffe zu vermeiden lehren.

In den vorhergehenden Paragraphen ist zwar bewiesen, dafs eine Gruppirung in secundäre Bestandtheile, blofs von chemischen Grundsätzen geleitet, ohne nothwendigen Einfluss auf die optischen Constanten ist, allein hiedurch ist nicht ausgeschlossen, wie diefs auch Tafel III. zeigt, dafs sich Partialradicale der optischen Constanten bilden. Da also bei den homologen Reihen durch vielfältige Untersuchungen auf anderen Gebieten eine Gleichheit der Bildungsweise begründet ist, so sollte dieselbe wohl auch für die optischen Eigenschaften annehmbar seyn; hiedurch würde man zur Hypothese geleitet, dafs die Glieder der Reihen selbst Partialradicale bilden können unter der Form der Gleichung

$$\frac{C_{m+n}}{2}\,\frac{H_{p+q}}{2}\,O_r = \frac{C_m H_p O_r + C_n H_q O_r}{2},$$

wobei sowohl die Radicale als das Resultat einer homologen Reihe angehören würden.

Durch diese Betrachtungsweise gelangt man zur Aufstellung folgender Fragen, welche sicher zur Lösung des Problems führen müssen:

A) Sind die Glieder homologer Reihen homolog aus den Grundstoffen gebildet, so dafs aus bekannten Endgliedern die Mittelglieder gefunden werden können?

B) Zerfallen die Glieder in secundäre Bestandtheile?

C) Welchem allgemeinen Gesetze ist die directe Berechnung der Reihen aus den Grundstoffen unterworfen?

§. 9. Um zur Lösung dieser Fragen zu gelangen ist es vorallem nöthig, das vorhandene Beobachtungsmaterial über die ternären organischen Reihen, so viel es Anspruch auf Genauigkeit hat, zu sammeln. In der nachfolgenden Tafel sind nun die beobachteten Dichten, Brechungsexponenten und die hieraus berechneten A, $\frac{B}{\lambda^2\varrho}$, $N\lambda^3\varrho 10^7$ und $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}\lambda^2\varrho 10^7$ zusammengestellt, in der Columne L zugleich die betreffenden Autoren angeben, wobei 1) Delffs (Liebig und Kopp 1854) 2) Landolt (Pogg. Ann. Bd. 117) 3) Jamin, 4) Dale und Gladstone, 5) eine schriftliche Mittheilung von Sauber, 6) Fraunhofer (Münchn. Denkschriften) 7) Baden-Powell (Liebig und Kopp 1850) 8) Grailich (Preisschrift) bedeuten.

(Hier Tabelle IV.)

Diese Beobachtungen müssen uns genügen zur Ableitung aller nöthigen Gesetze; sie geben die Controle zur Berechnung von folgenden 8 Reihen, denen sie angehören:

$C_{2n}H_{2n+2}O_2 - C_{2n}H_{2n}O_4 - C_{2n+2}H_{2n}O_6$, $C_{2n+2}H_{2n}O_8$

$C_{2n+4}H_{2n} - C_{2n+6}H_{2n+6}O_2$

$- C_{2n+8}H_{2n}O_2$, $C_{2n+8}H_{2n}O_4$, $C_{2n+8}H_{2n}O_6$

Diese Reihen stehen auch in der weiteren Abhängigkeit von einander, dafs die denselben zu Grunde liegenden Kohlenstoffe ebenfalls eine homologe Reihe bildet, nämlich

C_2H_4, C_2H_2, C_4H_2, C_6C_2, C_8H_2, $C_{10}H_2$:

hierdurch ist auch eine gewisse Gleichförmigkeit der Bildungsweise der Reihen selbst angedeutet.

(Schlufs im nächsten Heft.)

Formel		M	$N\lambda\varrho^2 10^7$	$\mathfrak{N}$	$\mathfrak{N}\lambda^2\varrho 10^7$
$C_2H_2O_4$	A	0,000904	—	0,041584	—
»		0901	0,0932	0,041446	3,8872
$C_4H_4O_4$	E	1066	—	0,063960	—
»		1052	1148	0,063120	6,8880
$C_6H_6O_4$	P	1160	1306	0,085840	9,6644
»	E	1154	—	0,085396	—
»	A	1157	—	0,085618	—
$C_8H_8O_4$	B	1240	1455	0,109120	12,8040
»	E	1259	—	0,110792	—
$C_{10}H_{10}O_4$	V	1306	1602	0,133212	16,3404
»		1309	—	0,133518	—
»	B	1291	—	0,131682	—
$C_{12}H_{12}O_4$	C	1351	1666	0,156716	18,3256
»	B	1320	—	0,153120	—
$C_6H_6O_2$	A	1345	—	0,078010	—
$C_{14}H_{14}O_4$	C	1391	1731	0,180830	22,5030
»	V	1387	—	0,180310	—
»	B	1398	—	0,181740	—
$C_{18}H_{18}O_4$	B	1467	—	0,231786	—
$C_{22}H_{22}O_4$	B	1483	—	0,275838	—
$C_{28}H_{28}O_4$	B	1532	—	0,349296	—
$C_2H_4O_2$	B	1251	—	0,040032	—
»		1223	1789	0,039136	5,7248
$C_4H_4O_2$					

(Schluſs im nächsten Heft.)

VIII. *Beobachtungen über die permanenten und temporären Modificationen, welche die Wirkung der Wärme einigen optischen Eigenschaften mehrer krystallisirter Körper einprägt;* von Hrn. Des Cloiseaux.

(*Annal. d. Mines, Ser.* VI, *Vol.* II, *p.* 327.)

Aeltere Versuche der HH. Brewster und Mitscherlich haben gezeigt, dafs bei gewissen Krystallen der Winkel zwischen den optischen Axen und die Lage ihrer Ebene sich verändern mit der Temperatur, denen die Krystalle ausgesetzt werden. Man hat lange Zeit hindurch nur die sehr hervorstechenden Erscheinungen beim *Glauberit* und beim *Gyps* gekannt. Neuerlich habe ich nachgewiesen, dafs eine ziemlich grofse Anzahl wasserfreier und wasserhaltiger Substanzen, wie *Feldspath, Cymophan, Brookit, Heulandit, Prehnit, Klinochlor* usw. ebenfalls den Einfluſs der Wärme in einer mehr oder weniger bemerklichen Weise erleiden; allein ich habe überdiefs erkannt, dafs wenn man die Temperatur hinreichend steigert, was bei Körpern wie Feldspath, Cymophan und Brookit z. B. leicht auszuführen ist, die optischen Modificationen *permanent* werden, statt temporär zu seyn, wie sie es sind, wenn die Temperatur nicht 300 bis 400° C. übersteigt. Das Mineral, welches sich wegen seiner Durchsichtigkeit und Homogenität am besten zu den mannichfaltigsten und genauesten Versuchen eignet, ist ein glasiger Feldspath, welchen man in Bruchstücken oder Krystallen inmitten des vulkanischen Sandes von Wehr in der Eifel findet.

Als ich eine Platte dieser Art anwandte, erhielt ich für die temporären Modificationen folgende Resultate:

Winkel zwischen den optischen Axen:

16° rothe Axen; Ebene parallel der horizontalen Diagonale
12 bis 13° blaue Axen; Ebene parallel der Ebene der Symmetrie

} Temperatur 18°,7 C.

Winkel zw. d. rothen Axen in der Ebene parallel der Symmetrie-Ebene	Temperatur C°	Winkel zw. d. rothen Axen in der Ebene parallel der Symmetrie-Ebene	Temperatur C°	Winkel zw. d. rothen Axen in der Ebene parallel der Symmetrie-Ebene	Temperatur C°
0°	42°,5	31°	105°,5	49°	215°
6	43	33	120	50	225
7	45	34	125	51	228
10 30′	46	35	128	52	237
11	48	37	132 ,5	53 30′	240
12	50	38 30′	142	55	250
13	53	39	145	57	260
15	56	40	150	57 30	270
17	58	41	155	57 45	275
18	60	42	162 ,5	58	275
21	63 ,5	43	170	58 15	279 ,5
22	70	44	173	58 30	290
23	72 ,5	45	182 ,5	50 40	290
24	75	46	190	59 15	295
25	80	46 15	195	60	302
26	82	46 30	204	60 30	306
27	90	47	207	61	312
28	93	47 15	210	61 45	315 ,5
30	100	48 15	212	63	319
				63 45	329
				64	342 ,5

Man sieht, dafs der Winkel zwischen den optischen Axen fortwährend zunimmt, und dafs die Zunahme viel rascher ist zwischen 42° und 142° als zwischen 142° und 342°. Die Beobachtung wurde gemacht mittelst eines eigenthümlichen, an einem polarisirenden Mikroskop angebrachten Goniometers, von dem ich in den *Annales des Mines* 1859, *T. XVI* eine kurze Beschreibung gegeben habe. Die Platte war einem heifsen Luftstrom ausgesetzt, der von einer Alkoholflamme geliefert ward und in einem horizontalen, auf das Mikroskop gestellten kupfernen Schornstein circulirte. Der Winkel der optischen Axen konnte in jedem

Augenblick gemessen werden durch zwei in der Mitte der horizontalen Wände des Schornsteins übereinander angebrachte und durch dünnes Glas verschlossene Oeffnungen. Zwei Thermometer rechts und links von diesen Oeffnungen gaben gleichzeitig die Temperatur der Luft an. Bei Anwendung dieses Verfahrens konnte ich indefs nicht viel über 350° hinausgehen. Um mich zu versichern, ob die Erscheinungen auch über diesen Punkt hinaus noch denselben Gang zeigen würden, brachte ich das Mikroskop in horizontale Lage und stellte, in der Verlängerung seiner Axe, hinter dem Erleuchter, ein Nicol'sches Prisma auf, das als Polarisator diente. Zwischen dem Erleuchter und dem etwa 2 Centimeter davon entfernten Objectiv, hing ich mittelst einer Platinzange sehr kleine, vollkommen klare und homogene Platten vom Wehrer Feldspath auf und richtete auf sie die Flamme eines Gas-Löthrohrs; ein horizontaler graduirter Kreis, durch dessen Mitte der die Platinzange haltende Stift ging, erlaubte den Winkel zwischen den optischen Axen zu messen; und zur Erleichterung der Operation geschah dieselbe bei einem monochromatischen rothen Glase.

Eine erste Platte, deren rothe Axen bei 14° C. um 18° 30′ in einer der Symmetrie-Ebene parallelen Ebene auseinander weichen, zeigte bei erster Anwendung der Wärme zwei Systeme von Ringen, deren Anzahl rasch zunahm, während ihr Durchmesser abnahm; ihre Gestalt, sowie die der sie durchschneidenden Hyperbeln, behielt ihre ganze Symmetrie bis zur entstehenden Rothgluth und in diesem Moment wurde der Winkel zwischen den Axen zu 70° gefunden. Sowie die Rothgluth eingetreten war, entstalteten sich die Ringe und Hyperbeln, indem sie zerfielen; die Winkelmessung geschah nur mit Schwierigkeit und gegen 700° gab sie successive $2E = 118°$, 122°, 124°. Nachdem der Versuch abgebrochen worden, um nicht die Linsen des Mikroskop springen zu lassen, erkaltete die Platte rasch, die optischen Erscheinungen gingen durch alle Phasen zurück,

welche sie durchlaufen hatten, und bei 19° C. fand ich $2E = 19°$. Es war daher keine bleibende Veränderung eingetreten. Mehrmals denselben Versuchen unterworfen, zeigte diese Platte ganz ähnliche Erscheinungen. Die Temperatur-Erhöhung schien ihre Dicke zu vermehren und bei Rothgluth näherte sich ihre Structur derjenigen, welche gewisse aus unregelmäfsig verwachsenen Lamellen bestehende Krystalle von Brookit, Heulandit usw. bei gewöhnlicher Temperatur darbieten.

Eine zweite Platte, die bei 15° C. ihre rothen Axen in der, der horizontalen Diagonale der Base parallelen Ebene 13° auseinander zu liegen hatte und deren blaue Axen einen Winkel von 16° 30 in der der Symmetrie-Ebene parallelen Ebene bildeten, verhielt sich analog. Von der anfangenden schwächsten Rothgluth ab entstalteten sich die Ringe stark, die Hyperbeln verschwanden und der scheinbare Winkel der Axen, der sehr bedeutend war, konnte nicht mehr gemessen werden. Hätte man das Glühen gewisser Stücke hinreichend gesteigert, würde wahrscheinlich die Mittellinie des reellen *scharfen* Winkels der optischen Axen zur Mittellinie ihres *stumpfen* Winkels geworden seyn.

Unter welchen Umständen permanente Modificationen entstehen, mag aus Folgendem erhellen.

1. Eine Feldspathplatte von Wehr gab bei 15° C. vor dem Glühen:

$2E = 13°$ rothe Axen, Ebene parallel der horizontalen Diagonale.

$2E = 17°$ blaue Axen, Ebene parallel der Symmetrie-Ebene.

Nach 1stündigem Glühen über einer gewöhnlichen Alkohollampe:

$2E = 10°$ rothe Axen, Ebene parallel der horizontalen Diagonale.

$2E = 21°$ blaue Axen, Ebene parallel der Symmetrie-Ebene.

Nach 4stündigem Glühen über einer Gaslampe bei etwa 600° und 4stündigem langsamem Erkalten.

$2E = 24°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symmetrie-
$= 30$ blaue Axen } Ebene; bei 13° C.

Nach abermaligem 7stündigem Glühen über der Gaslampe bei etwa 600° und plötzlichem Erkalten

$2E = 25° 30'$ rothe Axen } Ebene parallel der Symme-
$= 32\ 30$ blaue Axen } trie-Ebene; bei 13°,5 C.

2. Platte von Wehr gab vor dem Glühen bei 13° C.

$2E = 22°$ rothe Axen } Ebene parallel der horizon-
$= 11° 30'$ blaue Axen } talen Diagonale.

Nach 8stündigem Glühen über der Gaslampe bei etwa 600° und plötzlichem Erkalten:

$2E = 14°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symme-
$= 24° 30'$ blaue Axen } trie-Ebene; bei 15°,5 C.

Nach 8tägigem Verweilen in einem Verglühofen (*four cuissant ou dégourdi*) von Sèvres, wovon 36 Stunden auf das Glühen bei etwa 800° und 6 Tage auf das allmähliche Erkalten kamen.

$2E = 37°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symmetrie-
$= 49$ blaue Axen } Ebene; bei 19°,5 C.

3. Sehr dicke Platte von Wehr gab vor dem Glühen bei 12° C.:

$2E = 25°$ rothe Axen } Ebene parallel der horizontalen
$= 17$ blaue Axen } Diagonale.

Nach 1stündigem Glühen über der Gaslampe: keine Veränderung.

Nach 5minutlichem Glühen vor einem Gasgebläse bei etwa 900° und plötzlicher Erkaltung:

$2E = 33° 30'$ rothe Axen } Ebene parallel der Symme-
$= 38°$ blaue Axen } trie-Ebene; bei 13° C.

Nach 8tägigem Verweilen in einem Verglühofen von Sèvres:

$2E = 43°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symmetrie-
$= 48$ blaue Axen } Ebene; bei 19°,5 C.

4. Exemplar von Wehr, zerschnitten zu drei Platten, gab vor dem Glühen bei 13° C.:

$2E = 17° 30'$ rothe Axen } Ebene parallel der Symme-
$= 27°$ blaue Axen } trie-Ebene

Die erste Platte, 7 Stunden lang über einer Gaslampe zur schwachen Rothgluth erhitzt und plötzlich erkaltet, gab:

$2E = 21°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symmetrie-
$= 29$ blaue Axen } Ebene; bei 13° C.

Nach ¼stündigem lebhaftem Rothglühen (Kupferschmelze) vor dem Gasgebläse und plötzlichem Erkalten:

$2E = 45° 30'$ rothe Axen } Ebene parallel der Symme-
$= 49\ 30$ blaue Axen } trie-Ebene; bei 15° C.

Die zweite Platte zu Sèvres acht Tage lang einem Verglühofen ausgesetzt und sehr langsam erkaltet, gab:

$2E = 46°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symmetrie-
$= 52$ blaue Axen } Ebene; bei 19°,5 C.

Nachdem sie abermals 8 Tage lang in einem Brennofen dem *heftigsten Feuer* ausgesetzt worden und sehr langsam erkaltet hatte, wurde erhalten:

$2E = 48° 30'$ rothe Axen } Ebene parallel der Symme-
$= 53\ 30$ blaue Axen } trie-Ebene; bei 18° C.

Die dritte Platte, zu Sèvres dem heftigsten Feuer eben so lange wie die zweite ausgesetzt, gab:

$2E = 48°$ rothe Axen } Ebene parallel der Symmetrie-
$= 53$ blaue Axen } Ebene; bei 20° C.

Mehre Platten Adular von St. Gotthardt bis zur schwachen Rothgluth über einer Gaslampe erhitzt, erlitten keine Veränderung in dem Winkel ihrer optischen Axen. Allein als eine Adularplatte, die vor dem Glühen bei 16°,5 C. für die rothen Axen in der der horizontalen Diagonale parallelen Ebene $2E = 108°$ gegeben hatte, eine Viertelstunde vor dem Gasgebläse lebhaft rothgeglüht wurde (Silberschmelze) wurde sie stellenweise milchig und durchscheinend und gab bei 18° C. für den Winkel ihrer optischen Axen nicht mehr als 102°25'.

Eine andere Adularplatte, die vor dem Glühen bei 15° C. ihre rothen Axen in der der horizontalen Diagonale parallelen Ebene 111°23' auseinander zu liegen hatte, wurde eine halbe Stunde lang vor dem Gasgebläse lebhaft roth geglüht. Der Winkel zwischen den Axen, bei 16° C. beobachtet, war dann auf 90°27' reducirt. In den Oefen von

Sèvres nahm die milchige Färbung zu und die Durchsichtigkeit ab, daher der Winkel der Axen nicht mehr recht genau ermittelt werden konnte.

Eine Platte von *Mondstein* aus Ceylon gab vor dem Glühen bei 15°5 einen Winkel von 121°15′ für die rothen Axen, die in der der horizontalen Diagonale parallelen Ebene lagen. Nach viertelstündigem Glühen vor dem Gasgebläse (Silberschmelze) hatte sie den schillernden Reflex verloren und eine milchige Färbung angenommen, und der Winkel der Axen zeigte sich bei 18° C. auf 117°31′ verringert.

Nach vorstehenden Resultaten scheint es erlaubt zu glauben, dafs die Wärmeleitung im Innern des Orthoklases bis zu etwa 400° C. keine merkliche Veränderung erleidet, dafs sie aber über 400° oder 500° C. hinaus in ziemlich unregelmäfsiger Weise vor sich geht, um eine mehr oder weniger starke Störung in dem Gleichgewicht der molecularen Anordnungen hervorzurufen. Dieses Gleichgewicht kann nach dem Erkalten seinen ursprünglichen Zustand wieder annehmen, sobald die Störung nur 2 oder 3 Minuten bei einer nicht 700° übersteigenden Temperatur gedauert hat. Wenn sie aber bei dunkler Rothgluth 36 Stunden oder bei Weifsgluth etwa eine Viertelstunde angehalten, so erfolgt eine neue physische Anordnung, welchen die oben bezeichneten *permanenten* Modificationen in der Lage und dem Winkel der optischen Axen entsprechen.

Die permanenten Modificationen verhindern übrigens nicht die Platten, welche sie erlitten haben, neue temporäre Modificationen zu erleiden, wenn man sie abermals zweckmäfsigen Erwärmungen aussetzt; nur ist klar, dafs dann die Veränderungen zwischen engeren Grenzen stattfinden. Die stärkste und längste Glühung, welcher ich meine verschiedenen Probestücke aussetzte, schien die gegenseitige Neigung der beiden schiefen *krystallographischen* Axen nicht merklich zu verändern. Als ich z. B. an mehren Platten des Feldspaths von Wehr den Winkel zwischen einer natürlichen, dem basischen Blätterdurchgang parallelen Fläche und der künstlichen, auf der Mittellinie des scharfen

Winkels normalen Fläche vor und nach dem Glühen mafs, fand ich niemals einen Unterschied von mehr als einer oder zwei Minuten. Die Lage und die Länge der optischen Elasticitätsaxen scheinen ebenfalls nur sehr geringe Veränderungen zu erleiden; allein man weifs, dafs geringe Veränderungen bei diesen, sehr grofse in dem Werthe des wahren Winkels zwischen den optischen Axen herbeiführen können.

Directe Versuche zeigten, dafs der Feldspath von Wehr und der Adular vom St. Gotthardt, zur Weifsgluth erhitzt, nicht ein Milligramm aufs Gramm verloren.

Meine ersten Versuche waren auf den Feldspath von Wehr, den Adular vom St. Gotthardt und den Mondstein von Ceylon gerichtet; die Schlüsse, zu welchen sie führen, sind folgende:

1. Die im *Adular* vom St. Gotthardt vorkommenden milchigen Stellen (*plages*) mit mehr oder weniger genäherten Axen verdanken ihre Existenz dem Einflufs einer höheren Temperatur als die klaren Stellen mit mehr divergirenden Axen, inmitten welchen sie eingelagert sind.

2. Die in dem vulkanischen Sande von Wehr vorkommenden *Feldspathstücke* haben sehr ungleiche, aber immer ziemlich schwache Glühungen erlitten.

3. Die beigebrachten Thatsachen stehen anscheinend im Widerspruch mit der Meinung, welche äufserst hohe Temperatur als nothwendig annimmt, um die Bildung der Gesteine zu erklären, worin Feldspath und Quarz vorwalten. Bekanntlich hat übrigens Hr. Sorby in den Quarzkrystallen der Granite unzählige, von einer Flüssigkeit erfüllte Höhlungen aufgefunden. [1])

Wie man sieht, konnte ich meine Beobachtungen ausdehnen und ihnen eine gröfsere Allgemeinheit verleihen, wenn ich mit anderen Krystallen operirte, die ohne merkliche Veränderung starkes Glühen ertragen.

Die verschiedenen Feldspatharten, bekannt unter den Namen *Eisspath* von der Somma, *Sanidin* aus den Trachyten vom Rheinufer und der Auvergne, *Loxoklas* von New-

1) Siehe den Aufsatz des Hrn. Dr. Zirkel S. 288 dieses Bd. d. Ann. (P.

York, *Mikroklin* von Frederiksvärn (schillernd) oder von Bodenmais (grün, nicht schillernd), *Murchisonit* aus Devonshire, *Hyalophan* von Binnen, erleiden sämmtlich unter dem Einfluſs der Wärme permanente und temporäre Modificationen analog denen des glasigen Feldspaths von Wehr. Bis zur dunklen oder hellen Rothgluth erhitzt, behalten die durchsichtigsten und homogensten Stücke, wie die von Wehr und der Somma, ihr ursprüngliches Ansehen, anscheinend ohne weitere Veränderung als daſs die ihren beiden rechtwinkligen Blätterdurchgängen parallelen Risse deutlicher werden; andere nehmen eine mehr oder weniger starke milchige Färbung an, und noch andere, wie die aus den Trachyten, werden fast vollständig opak. Nimmt man als Grundform ein schiefes rhomboïdales Prisma von 118° 48′ so ist die Ebene der optischen Axen bald parallel der horizontalen Diagonale der Base, bald parallel der Symmetrie-Ebene dieses Prisma's. Bei gleicher Temperatur macht die Axe der *gröſsten* optischen Elasticität, die immer mit der Mittellinie des *scharfen* Winkels zusammenfällt, mit der geneigten Diagonale einen bei jeder Varietät etwas anderen Winkel. In der That fand ich in rothem Lichte bei 22° C. diesen Winkel zu 4° 18 beim *Feldspath* von Wehr, zu 5° 15′ beim *Adular* vom St. Gotthardt, zu etwa 5° beim *Loxoklas* von New-York, zu etwa 10° 10′ beim opalescirenden *Mikroklin* von Frederiksvärn. Die Dispersion derselben Axe scheint dagegen beinahe constant zu seyn, denn die Mittellinie der rothen Axe macht mit der der blauen einen Winkel von 0° 26′ im *Adular* vom St. Gotthardt und von 0° 28′ im *Feldspath* von Wehr.

Die Feldspäthe des sechsten Krystallsystems, wie der *Albit*, der *Oligoklas*, der *Labrador* und der *Anorthit* erleiden durch die Wärme keine temporäre oder permanente Veränderung in ihren doppeltbrechenden optischen Eigenschaften. Die optischen Axen liegen darin immer sehr nahe wie im Albit und die Mittellinie ihres scharfen Winkels ist *positiv;* ihre Divergenz in der Luft übersteigt nicht 135°. Man wird daher zu der Annahme geführt, daſs, wie auch

die Bildungsweise dieser Feldspäthe gewesen seyn mag und wie häufig auch die beiden ersteren mit dem Orthoklase vorkommen, sie in der Natur nicht denselben Einflüssen ausgesetzt gewesen seyn können, wie die, deren Typus der Adular ist.

Die Krystalle des *Cymophans* ($BeO . Al_2O_3$) aus Brasilien und die des *Brookits* (TiO_2) von der *Tête-Noire* und dem *Dauphiné* zeigen zuweilen Stellen, in welchen die optischen Axen bei gewöhnlicher Temperatur sehr verschiedene Divergenzen zeigen, so wie eine Orientirung, die nach zwei rechtwinklichen Ebenen stattfinden kann, verbunden mit einer Dispersion, die desto beträchtlicher ist je kleiner die Divergenz. Es giebt daher eine grofse Analogie zwischen der physischen Constitution dieser beiden Minerale und der der Feldspäthe des fünften Krystallsystems. Obwohl die Axen der optischen Elasticität nothwendig immer mit den krystallographischen Axen zusammenfallen und nur ihre Länge variiren kann, so bedingt das Glühen dennoch in ihren doppeltbrechenden optischen Eigenschaften permanente und temporäre Modificationen ganz ähnlich denjenigen, welche ich im Feldspath entdeckt habe. Wenn man die Formen des Cymophans auf ein gerades rhomboïdales Prisma von 119°46′ bezieht, so sieht man in den durchsichtigsten und homogensten Krystallen von Brasilien, dafs die Ebene der optischen Axen winkelrecht ist auf der Base und dafs die *positive* Mittellinie des scharfen Winkels parallel ist der kleinen Diagonale dieser Fläche; gegen 20° C. steigt der Winkel der dem Roth correspondirenden Axen auf 120° und der dem Violett correspondirenden Axen auf 118°. Gewisse Stellen mit opalescirenden Reflexen zeigen rothe Axen vereinigt und blaue Axen getrennt in einer der Base parallelen Ebene; andere Stellen lassen die allen Farben correspondirenden Axen getrennt in derselben Ebene sehen. Eine Steigerung der Temperatur bewirkt, dafs die parallel der Base liegenden Axen sich nähern und die von winkelrechter Lage auseinander gehen. Bis zur anfangenden Rothgluth sind die Veränderungen nur temporär; allein

ein Glühen von 15 Minuten bei der Temperatur der Silberschmelze reicht hin sie permanent und schon beträchtlich zu machen. Der Gewichtsverlust beträgt, wie beim Feldspath, nur 1 Milligramm auf das Gramm und das äufsere Ansehen ist durchaus nicht verändert; nur scheint es, dafs im Cymophan die milchigen Stellen im Inneren bei einer beträchtlich niedrigeren Temperatur gebildet wurden als die durchsichtigen.

Beim *Brookit*, dessen Krystallformen sich aus einem rhombischen Prisma von 99°50′ ableiten lassen, ist die Ebene der optischen Axen bald parallel, bald winkelrecht zur Basis; die Mittellinie ist *positiv* und bleibt immer parallel der kleinen Diagonale dieser Fläche. Die Dispersion ist sehr bedeutend, und, wenn die Axen in der Ebene der Basis liegen, sind die rothen mehr auseinander als die violetten. Durch schwaches Glühen wächst ihre Divergenz temporär, durch stärkeres Glühen permanent. Bei einem Exemplar vom Dauphiné, bei dem der Winkel der rothen Axen 52° bei 20° C. war, beobachtete ich, dafs die Divergenz von 65° bis 220° C. temporär war. Eine andere Platte, vorsichtig in einer Muffel bis zur lebhaften Rothgluth erhitzt, erlitt eine permanente Modification, welche den Winkel der rothen Axen von 42° auf 47° brachte.

Die vorhin gemachten Betrachtungen über die permanenten Störungen, welche Temperaturveränderungen in dem molecularen Gleichgewicht des Feldspaths herbeiführen, sind offenbar anwendbar auf den Cymophan und den Brookit. Diese Störungen sind also ganz unabhängig von der chemischen Zusammensetzung. Man kann sie auch nicht den Effecten der Härtung zuschreiben, wie die in den Oefen von Sèvrès gemachten Versuche zeigen, da bei ihnen die Abkühlung 6 Tage dauerte; und sie scheinen auch keine Beziehung zu haben auf die Anordnung der physischen Molecüle in den krystallisirten Körpern. Folglich mufs man annehmen, dafs bei einer selben Mineralspecies und ungeachtet der Abwesenheit jeder isomorphen Substitution, die Divergenz der optischen Axen und die Lage ihrer Ebene

keineswegs charakteristisch sind, sondern sich verändern können mit der Temperatur, welcher die Krystalle ausgesetzt *sind* oder *waren*.

IX. *Bemerkungen zur Theorie der Gase; von J. Stefan.*

(Auszug aus einer im XLVII. Band der Sitzungsberichte der Wiener Akademie enthaltenen Abhandlung.)

Gegen die neue Theorie der Gase ist schon von mehreren Seiten der Vorwurf erhoben worden, dafs nach ihr ein localer Temperaturüberschufs in einem Gase fast augenblicklich von seinem Orte verschwinden müfste. Diesen Vorwurf gründete man auf die Betrachtung jenes einfachen Falles, in welchem es sich um die Fortpflanzung von lebendiger Kraft in einer Reihe gleich grofser elastischer Kugeln handelt. Jede Kugel tauscht beim centralen Zusammenstofse mit der nächsten die Geschwindigkeit aus und ihr Ueberschufs an lebendiger Kraft pflanzt sich durch die ganze Reihe der Kugeln mit ihrer Geschwindigkeit fort. Die neue Theorie liefert für die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Gasmolecüle fortschreitend bewegen, sehr grofse Werthe, dadurch schien der obige Einwurf begründet.

Dagegen hat Clausius in seiner Theorie der Wärmeleitung in Gasen geantwortet. Er verwirft den angeführten einfachen Fall der Fortpflanzung lebendiger Kraft als gänzlich unbrauchbar, auch nur in angenäherter Weise, über den fraglichen Punkt Aufschlufs zu geben. Im Gegentheil legt Clausius auf die Betrachtung der irregulären Bewegungen der Molecüle besonderes Gewicht und mit Recht. Seine darauf basirte Rechnung liefert für das Wärmeleitungsvermögen der Gase einen sehr kleinen Werth. Dieses Resultat führt er als Widerlegung des obigen Einwurfes

auf. Es gewinnt nach seiner Darstellung den Anschein, als ob dieses Resultat von der Betrachtung der irregulären Bewegungen abhängig wäre. Man erhält aber auch unter der Voraussetzung einer regulären Anordnung der Molecüle für das Wärmeleitungsvermögen einen sehr kleinen Werth, wie es ohne weitläufige Rechnung leicht ersichtlich gemacht werden kann.

Denken wir uns zwei übereinander liegende Gasschichten von der gemeinschaftlichen Grundfläche 1, jede von der Höhe h. Die Temperatur der oberen Schicht sey um h Grade höher als die der unteren. Bedeutet c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, s das specifische Gewicht desselben, so hat die obere Schicht einen Ueberschufs an Wärme, dessen Gröfse csh^2 ist. Theilen wir die Molecüle einer Schicht in zwei Partien, in vorherrschend nach aufwärts und in vorherrschend nach abwärts bewegte, so überträgt der letztere Theil der Molecüle in der oberen Schicht den halben Wärmeüberschufs derselben auf die abwärts bewegten Molecüle der unteren Schicht in der Zeit, in welcher ein Molecül eine Schicht im Mittel durchläuft. Die Dicke der Schicht ist dann gleich dem Mittel der Wege eines Molecüls von einem bis zum nächsten Zusammenstofse, geschätzt nach der zu den Schichtenebenen normalen Richtung zu nehmen. Ist τ die Zeit, welche das Molecül zum Durchlaufen der Schicht braucht, so ist $\frac{csh^2}{2\tau}$ die auf die Zeiteinheit reducirte von der oberen an die untere Schicht abgegebene Wärmemenge. Diese Gröfse ist daher als ein genäherter Ausdruck für das Wärmeleitungsvermögen des Gases zu betrachten. Clausius findet für dasselbe $\frac{scs\varepsilon^2}{12\tau}$ worin ε den mittleren Weg eines Molecüls von einem bis zum nächsten Zusammenstofse, τ die dazu gebrauchte Zeit bedeutet. Daraus ist schon ersichtlich, dafs man von einer beliebigen Anordnung der Gasmolecüle ausgehend für das Wärmeleitungsvermögen der Gase immer Werthe erhalten wird, welche von derselben Ordnung, wie der von Clau-

sius gefundene, seyn werden. Durch den Nachweis der Kleinheit des Wärmeleitungsvermögens der Gase ist daher der angeführte Einwurf nicht widerlegt. Denn für den Fall, als man von der Betrachtung einer regelmäfsigen Anordnung der Molecüle ausgeht, bleibt es offen, dafs der Temperaturüberschufs von Schicht zu Schicht mit sehr grofser Geschwindigkeit wandert, mit einer Geschwindigkeit, welche nicht verschieden seyn kann von der des Schalles. Und dasselbe folgt auch aus der Untersuchung der unregelmäfsigen Bewegungen.

Wenn aber auch die Wärme mit derselben Geschwindigkeit in dem Gase sich verbreitet, wie der Schall, so ist dadurch obiger Einwurf noch nicht gerechtfertigt. Er wird es erst, wenn aus der neuen Theorie der Gase mit Nothwendigkeit folgt, dafs ein Wärmeüberschufs in einem Orte des Gases nicht nur sehr schnell, sondern auch *vollständig, ungeschwächt* an die Umgebung abgegeben wird. Hingegen ist der Einwurf widerlegt, wenn gezeigt werden kann, dafs der Einflufs einer Temperaturerhöhung zwar in kurzer Zeit bis auf grofse Distanzen sich erstreckt, dafs jedoch die Stärke dieses Einflusses mit Zunahme der Entfernung immer schwächer und für kurze Zeiten auch schon für geringe Distanzen verschwindend klein wird.

Zu diesem Ergebnifs führt die Theorie, wenn man berücksichtigt, dafs die Bewegungen der Gasmolecüle in allen möglichen Richtungen geschehen und *was wesentlich ist, dafs diese Unregelmäfsigkeit in den schiefen Stöfsen der Molecüle gegen einander ihren Grund hat.* Beim schiefen Stofs tauscht nämlich ein Molecül mit einem anderen seine Geschwindigkeit nicht aus, es wird nicht der ganze Ueberschufs des einen Molecüls auf das andere übertragen, sondern im Mittel nur die Hälfte derselben, wenn man annimmt, dafs die Bewegungsrichtungen der Molecüle gegen die Linie, welche ihre Centra im Augenblicke des Zusammenstofses verbindet, alle möglichen Neigungen haben. Darin liegt die specifische Eigenthümlichkeit der Wärmeleitung, das Streben nach dem Ausgleiche der Temperaturen. Von

den nach abwärts bewegten Molecülen der oberen Schicht wird also nicht der ganze in ihnen liegende Wärmeüberschufs, sondern nur die Hälfte desselben, vom ganzen Ueberschufs der Schicht also nur $\frac{1}{4}$ auf die untere übertragen, von dieser an die nächste nur $\frac{1}{16}$ des ursprünglichen Ueberschusses der ersten Schicht u. s. f. Wenn sich auch der Temperaturüberschufs nach $\frac{1}{332}$ Sekunde bis auf 1 Meter Distanz geltend macht, so ist doch dieser Einfluſs verschwindend klein, wenn man bedenkt, wie groſs die Anzahl der Schichten ist, in welche nach Maxwells Berechnung des mittleren Weges eines Molecüls, die 1 Meter dicke Gasmasse getheilt werden muſs. Es wird eine beträchtliche Zeit verfliefsen müssen, bis die auf 1 Meter fortgeführte lebendige Kraft so viel ausmacht, daſs sie merkbar wird.

Aus dem vorhergehenden ergiebt sich nun folgender Schluſs: *Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles und der Wärme, der geleiteten nämlich, sind gleich. Die Fortpflanzung des Schalles unterscheidet sich von der Fortpflanzung der Wärme dadurch, daſs bei ersterer der durch Verdichtung und Verdünnung irgendwo hervorgebrachte Unterschied von lebendiger Kraft an die umliegende Masse ungeschwächt abgegeben wird, während dieſs bei der Fortpflanzung der Wärme mit dem durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Ueberschufs von lebendiger Kraft nicht der Fall ist, indem von diesem nur die Hälfte der Umgebung mitgetheilt wird.*

Die Behauptung, daſs die Wärme eine so groſse Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitze, wie der Schall, scheint der Erfahrung zu widersprechen. Dieſs ist nicht der Fall. Betrachten wir z. B. folgenden einfachen Fall der Wärmefortpflanzung. Von einem Stabe, der ursprünglich nach seiner ganzen Länge dieselbe Temperatur etwa von 0° besitzt, werde plötzlich das eine Ende auf 100° erwärmt und dann fortwährend in dieser Temperatur erhalten. Beobachtet man eine Stelle, welche um 1 Meter von diesem Ende entfernt ist, so wird dieselbe z. B. nach einer Stunde die Temperatur von 50° annehmen. Dieselbe Stelle hatte

aber schon viel früher die Temperatur von 40°, noch früher die Temperatur von 30°, noch viel früher die von 20° u. s. w. Schliefst man aus diesen Daten weiter, so gelangt man zu dem Resultate, dafs eine unendlich kleine Temperaturerhöhung an dieser Stelle schon nach einer unendlich kurzen Zeit eintreten mufste, dafs also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme sehr grofs ist; man findet sie sogar unendlich grofs, wenn man die in der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung für diesen Fall aufgestellte Formel, benutzt. Erfahrung und Theorie lieferten bisher zur Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme noch gar kein brauchbares Datum.

Auch der Unterschied zwischen der Fortpflanzung des Schalles und der Wärme ist nach der neuen Theorie der Gase leicht zu begreifen. In einer Gasschicht werde plötzlich eine Verdichtung erzeugt. Um eine gleichzeitige Vermehrung der Geschwindigkeiten der Molecüle auszuschliefsen, denken wir uns dieselbe dadurch hervorgebracht, dafs in diese Schicht mehrere Molecüle eingesetzt werden, welche mit den vorhandenen gleiche Geschwindigkeiten besitzen. Dann treten aus dieser Schicht offenbar mehr Molecüle in die benachbarten, als umgekehrt, die Verdichtung geht in diese über, von diesen wieder in die nächsten u. s. f. und zwar ohne während der Fortpflanzung abgeschwächt zu werden, weil wegen der gleichen Geschwindigkeiten der Molecüle die schiefen Stöfse auf die Vertheilung der lebendigen Kräfte ohne den Einflufs bleiben, den sie bei der Fortpflanzung einer Temperaturerhöhung haben.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1863. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXIX.

I. *Ueber das Verhalten des Chlorsilbers, Bromsilbers und Iodsilbers im Licht und die Theorie der Photographie;*

von Hermann Vogel.

Unter den zahlreichen grofsartigen, in wissenschaftlicher, industrieller und sozialer Hinsicht interessanten Entdeckungen dieses Jahrhunderts nimmt die *Photographie* einen der ersten Plätze ein.

Erst vor 24 Jahren von Niepce und Daguerre erfunden, schritt sie von Jahr zu Jahr vorwärts, Verbesserung folgte auf Verbesserung, und so haben ihre Producte jetzt eine Vollkommenheit erreicht, die an Naturtreue alle graphischen Künste weit hinter sich lassen. In demselben Maafse hat sich die Anwendung dieser Kunst in allen möglichen Fächern ausgebreitet, so dafs jetzt fast kein Feld in der grofsen Welt des Sichtbaren existirt, wo sie nicht fruchtbringend eintreten könnte. Sie zeichnet — ein Naturselbstdruck im weitesten Sinne des Wortes — die Bilder lebender Personen, sie liefert naturgetreue Abbildungen von Thieren, Pflanzen, Mineralien, sie fixirt die grofsartigen Naturscenerien unserer Erde wie die Bilder Millionen Meilen weit entfernter Sterne, sie notirt den Gang des Barometers und Thermometers, sie macht die grofsartigsten Werke der Kunst in Copien von unnachahmlicher Treue für einen billigen Preis auch dem Unbemittelten zugänglich, und dadurch wird sie ein ebenso wichtiges Hülfsmittel zur Bildung des Volks im Bereiche der Kunst, wie es die Buchdruckerkunst ist im Bereiche der Wissenschaft.

So weit die Photographie aber auch vorgeschritten ist, so hat doch die Entwickelung der Theorie derselben mit der Praxis nicht gleichen Schritt gehalten; so sicher die einzelnen Manipulationen derselben geworden sind, so unsicher sind wir noch in der Deutung vieler der dabei vor sich gehenden physikalischen und chemischen Processe. Es sind in dieser Hinsicht wohl zahlreiche Versuche von Männern wie Schnaufs, Hardwich, Davanne, Girard, Monckhoven etc. gemacht worden, dennoch sind die bisher aufgestellten Theorien nicht ausreichend gewesen, alle Räthsel aufzuklären und den Streit zu schlichten, der sich in jüngster Zeit über das Wesen verschiedener photographischer Processe erhoben hat.

Diese Umstände haben mich veranlafst, eine Reihe neuer Versuche vorzunehmen und verschiedene Versuche älterer Experimentatoren zu wiederholen. Seit drei Jahren haben mich diese Versuche beschäftigt und hiermit übergebe ich den ersten Theil derselben der Oeffentlichkeit. Bevor ich auf die Versuche selbst eingehe, bin ich genöthigt, die Aufgabe, die ich mir gestellt, etwas näher zu präcisiren und zu diesem Zweck eine kurze Beschreibung der photographischen Manipulationen, wie sie jetzt üblich sind, vorauszuschicken.

Behufs der Aufnahme eines Bildes überzieht der Photograph eine Glastafel mit einer dünnen Haut von Collodion, das mit Iod- und Bromsalzen (K J, K Br, Na J, Na Br, Li J, Li Br, Cd J, Cd Br etc.) getränkt ist, diese Tafel wird alsdann *sensibilisirt* d. h. in eine neutrale oder angesäuerte Lösung von 1 Th. $\dot{A}g\,\dddot{N}$ in circa 10 Th. Wasser (das Silberbad) getaucht und nach kurzer Zeit (circa 2 Minuten) wieder herausgezogen. Die Platte stellt alsdann eine mit *Iod-* und *Bromsilber* und *freier Höllensteinlösung* imprägnirte Collodionschicht dar. In diesem Zustande wird sie in die Camera obscura gebracht und eine Zeit lang belichtet (*exponirt*). Die Platte zeigt nachher noch *keine Spur* eines Bildes. Dieses erscheint erst, wenn sie im dunklen Zimmer mit einer sauren Eisenvitriolauflösung übergossen wird. Der Eisenvitriol mischt sich mit der an der Platte adhärirenden

Silberlösung und bewirkt einen Niederschlag von körnig-pulvrigem Silber der sich an die belichteten Stellen der AgJ-Schicht legt und dadurch das Bild sichtbar macht, (*der sogenannte Hervorrufungs- oder Entwicklungsprocefs*). Das so sichtbar gewordene negative Bild, das aus lauter einzelnen Silberkörnchen besteht (ebenso wie eine Bleistiftzeichnung aus lauter einzelnen Graphitkörnchen) wird nun gewaschen und mit einer sauren Lösung von Pyrogallussäure und $AgONO_5$ übergossen, es bildet sich dadurch abermals ein pulvriger Silberniederschlag, der sich an den bereits vorhandenen Contouren des Bildes legt und dieses schwärzer macht (der Verstärkungsprocefs). Das so erhaltene Bild wird gewaschen, dann mit $NaOS_2O_2$ übergossen, dadurch alles Iodsilber aufgelöst (*das Fixiren*) und abermals gewaschen.

In diesem Zustande stellt das Bild ein *Collodion-negativ* dar, das zur Herstellung von *Papierpositivbildern* benutzt wird. Zu dem Zwecke wird mit Kochsalz getränktes und mit Eiweifs oder Arrowroot überzogenes Papier auf Höllensteinlösung schwimmen gelassen, dann getrocknet und das so mit AgCl und $AgONO_5$ imprägnirte Papier mit dem gefirnifsten Negativ bedeckt dem Lichte ausgesetzt. Das Licht scheint alsdann durch alle durchsichtigen Parthien des Negativs und färbt das darunter liegende Papier braun, während die unter den undurchsichtigen Theilen des Negativs liegenden Papierstellen farblos bleiben; auf diese Weise entsteht ein positives Bild, das mit Wasser gewaschen, in eine sehr dünne Goldauflösung gethan und endlich mit $NaOS_2O_2$ fixirt wird.

Von den hier ganz kurz beschriebenen Processen waren es zunächst *der Belichtungsprocefs* und die *Wirkung des Hervorrufers*, deren wissenschaftliche Erklärung ich mir zur Aufgabe gemacht hatte. Hier drängten sich folgende drei Fragen auf:

1) Wie wirkt das Licht auf reines AgCl, AgBr und AgJ.?

2) Welchen Einfluſs üben dabei fremde Substanzen, wie Wasser, Säuren, freie Silbersalze, organische Körper etc. etc.?

3) Welche Veränderung erleiden die vom Licht afficirten Silberverbindungen bei dem sogenannten Hervorrufungsprocefs?

Die Beantwortung dieser Frage schliefst noch die Beantwortung zahlreicher anderer in sich, die sich im Laufe der Beschreibung der nachfolgenden Versuche ergeben werden.

1. Wie wirkt das Licht auf reines Chlorsilber, Bromsilber und Iodsilber?

Zur Beantwortung der eben gestellten Frage sind schon viele Experimente, namentlich in Betreff des Ag Cl gemacht worden, weniger in Betreff des Ag J, am wenigsten hinsichtlich des Ag Br.

Scheele war wohl der erste, der (im Jahre 1777) die Wirkung des Sonnenlichts auf Ag Cl näher studirte. Er gab an, dafs Ag Cl sich im Sonnenlichte *schwärze*, und beim Uebergiefsen mit NH_3 metallisches Silber zurücklasse und schlofs daraus, dafs sich Ag Cl im Sonnenlichte in Cl und Ag zersetze. Er gab ferner an, dafs es unter starker Salpetersäure *weifs* bleibe.

A. Vogel und Wetzlar fanden jedoch, dafs sich geschwärztes Ag Cl durch Erhitzen mit NO_5 nicht entfärben lasse, dafs dabei kein Ag gelöst werde und schlossen daraus, dafs der Ag Cl durch das Sonnenlicht in Cl und Subchlorid zerlegt werde. (Schweigger's Journal, Bd. 52, S. 446.)

Wetzlar behauptete ferner der Angabe Scheele's entgegen, dafs sich Ag Cl auch unter Salpetersäure schwärze. Wetzlar analog fand Wittstein, dafs aus dem geschwärzten Ag Cl durch Salpetersäure kein Silber ausgezogen werde und schlofs daraus ebenfalls auf die Bildung eines Subchlorids (Buchner's Repert. Bd. 36, S. 170).

Robert Hunt dagegen behauptet die Bildung von Me-

tall auf der Oberfläche photographischer mit AgCl getränkter Papiere neben der Bildung von Ag_2Cl, aufserdem aber die Bildung von Silberoxyd!

Anders urtheilen wieder Guthrie (*Chem. Soc. Am. J. X*, 74) und Draper (*Philos. Magaz. XIV*, 322). Sie behaupten das Zerfallen des AgCl in Ag und Cl. Guthrie meint, dafs das ausgeschiedene Silber einen *passiven* Zustand annehme und deshalb in NO_5 unlöslich sey. Draper sagt, dafs — da NO_5 kein Silber aus dem belichteten AgCl auszuziehen im Stande sey — das so erzeugte freie Silber mit so abgeänderten Eigenschaften ausgestattet sey, dafs man an eine Metallverwandlung (!) glauben könnte.

Spiller behauptet (Humphrey's Journal Bd. 18 und 19), dafs bei jahrelanger Wirkung des Lichts auf AgCl ein Körper entstehe, dessen specifisches Gewicht für die Ansicht spreche, dafs das AgCl bei der Belichtung in Ag und Cl zerfalle. Malone behauptete dasselbe; gestützt auf die Meinung Faraday's, dafs die rothe Farbe einer mit Phosphoräther gemischten Goldlösung von suspendirtem rothem metallischem Golde herrühre, meint er, dafs auch ein rothes und braunes Silber existire und begründet seine Meinung durch die Thatsache, dafs beim Vermischen einer Phosphoräther-Lösung mit Höllenstein eine braune Flüssigkeit resultirt, die mit dem von Licht gebräunten AgCl-Papieren Aehnlichkeit hat.

Dawson machte zur Erforschung der Wirkung des Lichts auf AgCl eine Reihe Experimente. Er setzte Flaschen mit $AgO\,NO_5$-Lösung, zu der er nach und nach verdünnte NaCl-Lösung fügte und andererseits Flaschen mit NaCl, zu der er jeden Tag etwas Silberlösung fügte, $\frac{1}{4}$ Jahr an der Sonne, wusch dann die durch das Sonnenlicht gebräunten Niederschläge aus und kochte sie mit NO_5. Er fand, dafs die NO_5 aus allen den Niederschlägen Silber auszog, ohne jedoch ihre braune Farbe wesentlich zu ändern. Danach schliefst er, dafs die endliche Wirkung des Lichtes auf AgCl die Bildung von metallischem Silber sey,

dafs es jedoch vorher mehrere Zwischenstufen durchlaufe und folgeweise Ag_2Cl, Ag_3Cl, Ag_4Cl, etc. gebildet würden. (*British Journal of Photogr. Sept.* 1862.)

Davanne und Girard behaupten ebenfalls das Zerfallen des AgCl in Cl und Ag, ohne indefs ihre Ansicht durch neue Thatsachen zu stützen. (Davanne, *Chimie photographique* 1861, *p.* 423.)

Hardwich vertheidigt dagegen die Bildung eines Subchlorürs. (Manual der photographischen Chemie 1863, Seite 23.)

Diese Angaben, denen ich noch manche andere hinzufügen könnte, zeigen hinreichend, wie weit die Meinungen in Betreff der Veränderung, die AgCl im Sonnenlichte erfährt, auseinander gehen.

Ueber die Veränderungen, die Bromsilber im Lichte erleidet, hat Berthier *speciellere* Angaben gemacht. Er sagt, es färbe sich im Lichte *reingrau* und schwärze sich langsamer als AgCl (Ann. d. Chem. et Phys. Bd. 77, S. 417). Monkhoven dagegen behauptet, (*the photograph. Notes. August* 1862), es *färbe* sich schneller als AgCl; er giebt dabei an: AgCl werde im Lichte blau, $AgBr_1$ grau.

Ausführlichere Untersuchungen sind in Betreff des Iodsilbers gemacht worden. Die Farbenänderung der iodirten Silberplatten haben schon Daguerre u. A. bemerkt. Moser behauptet, dafs die iodirten Silberplatten bei der Belichtung keine chemische Veränderung erfahren und führt als Beweis den Versuch von Draper an, der eine iodirte Silberplatte mit feuchtem Stärkepapier in die Sonne brachte, die Iodsilberplatte wurde dabei dunkelgrün, verrieth aber nicht die geringste Spur freien Iod's (Poggendorff's Ann. Bd. 56, S. 190). Nach Moser besteht die ganze Veränderung, die Iodsilber im Sonnenlicht erleidet, darin, dafs es *geschwärzt* wird und die Eigenschaft erlangt, Quecksilberdämpfe zu condensiren.

Er giebt auch an, dafs wenn die Sonne *länger* auf Iodsilberplatten wirke, dieselben wieder *heller* werden (a. a. O. 185.)

Schnaufs hat wichtige Untersuchungen über die Rolle, die das AgJ in der Photographie spielt, veröffentlicht (Archiv der Pharmacie 74, S. 1). Auch er nimmt an, dafs das AgJ durch das Licht *nicht* chemisch verändert werde, sondern nur die Eigenschaft erhalte, reducirte Silbertheilchen anzuziehen vermöge »einer eigenthümlichen elektrischen Spannung«. Er wies nach, dafs durch AgJ allein in der Photographie kein Bild erzeugt werden könne, sondern dasselbe erst durch einen Silberniederschlag hervorgerufen würde, der sich an die belichteten Stellen des AgJ legt.

Später stellte er durch Versuche positiv fest, was auf Grund verschiedener photographischer Processe schon längst als Vermuthung ausgesprochen worden war: dafs es 2 Modificationen des AgJ gebe, eine empfindliche und eine unempfindliche; dafs nämlich das AgJ, welches durch einen Ueberschufs von Iodkalium aus einer Silberlösung gefällt worden ist, gegen das Licht unempfindlich sey und nur das aus überschüssiger Silberlösung gefällte vom Lichte afficirt würde (Photogr. Archiv 1860, S. 115). Er sagt, AgJ der letzteren Art *bräune* sich im Licht. Er scheint jedoch zu glauben, dafs das AgJ seine photographischen Eigenschaften nur der Gegenwart von einer Spur $AgONO_5$ verdanke, dafs selbst durch langes Waschen nicht entfernt werden könne. Er hält die Verbindung $AgJ + AgONO_5$ die aus AgJ haltigen Lösungen krystallisirt erhalten werden kann, für das eigentlich Lichtempfindliche in den oben beschriebenen photographischen Processen (Photograph. Nachschlagebuch S. 144, 180 etc.) Er nimmt auch eine chemische Zersetzung des AgJ unter Freiwerden von Iod und Bildung von Subiodür bei *langer* Wirkung des Lichtes an (a. a. O. S. 75 und 144). Auch Sutton behauptet die Unempfindlichkeit des mit überschüssigem Iodsalz bereiteten AgJ und ist gegen eine chemische Zersetzung desselben. Er nimmt an, dafs *reines* AgJ im Lichte unempfindlich sey und glaubt, dafs seine Empfindlichkeit nur von einer Spur Nitrat herrühre, die selbst bei langem Waschen zurückbleibe. (*the photogr. Notes. August* 1862.)

Ferner nimmt er aber an, dafs Ag Cl und Ag Br unter Freiwerden von Cl und Br zu Silber reducirt würden. Davanne behauptet, dafs Ag J sich im Lichte in Iod und Silber zersetze (*Chimie photographique par Barreswille et Davanne p.* 82).

Hardwich und Monckhoven haben diese Ansicht mit triftigen Gründen bekämpft (photograph. Archiv 1863 S. 79).

Ich habe hiermit die *wichtigsten* Angaben, die über die durch das Licht bewirkten Veränderungen der Silbersalze vorliegen, zusammengestellt. Damit ist freilich die Literatur über diesen Gegenstand noch nicht erschöpft. Manche hier nicht erwähnte Angaben sollen später noch in Betracht gezogen werden. Ich gebe jetzt zur Beschreibung der Versuche über, die ich zur Lösung der oben vorgelegten Fragen angestellt habe.

a) Versuche mit reinem Ag Cl, Ag Br und Ag J.

Ag Cl wurde durch Fällung einer $AgO\,NO_1$ mit überschüssiger reiner H Cl bei matter Gasbeleuchtung dargestellt. Es bildete die bekannte käsige Masse, die sich leicht abfiltriren und auswaschen liefs. Das Auswaschen wurde fortgesetzt bis das Wasser keine Cl-Reaction mehr gab. Ag Br und Ag J wurden in gleicher Weise durch Fällen von $AgO\,NO_5$ mit *überschüssigem* K Br und K J dargestellt. Beide fielen anfangs käsig, bildeten jedoch später, als die Fällungsmittel im *Ueberschufs* zugesetzt waren, ein feines Pulver, das sich sehr langsam absetzte, zum Theil mit durch's Filter lief und die Poren desselben verstopfte.

Das so gewonnene Ag Cl sah weifs, das Ag Br blafsgelb, das Ag J strohgelb aus. Sie wurden nach dem sorgfältigen Auswaschen sämmtlich getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

Bei der Prüfung ihres Verhaltens gegen das Licht wurden sie bei Lampenlicht in kleinen Portionen in reine Präparatengläschen gethan, mit einem Glasstab zerrieben, das

Gläschen durch Kork verschlossen oder zugeschmolzen und dann dem Lichte exponirt.

Es wurden so eine Anzahl Röhrchen mit Ag Cl, Ag Br und Ag J gefüllt und gleichzeitig an das Licht gebracht. Binnen kurzer Zeit gewahrte man bei Ag Cl und Ag Br eine *Farbenänderung*. Das Ag Cl wurde violett, das Ag Br grau. Diese Farben nahmen mit der Zeit an Intensität zu, erreichten jedoch nach mehreren Tagen ein Maximum. Das Ag Cl erschien dann bräunlich violett, das Ag Br *unrein blafsgrauviolett*. Diese Färbung war nur oberflächlich; der Kern der Stücke blieb weifs.

Das auf die oben angegebene Weise dargestellte Ag J erfährt dagegen nicht die geringste Farbenänderung selbst bei monatelanger Einwirkung *intensiven* Lichts.

In den meisten Lehrbüchern der Chemie ist gesagt, dafs Ag Cl und Ag Br sich im Lichte »*schwärzen*«. Das ist unrichtig. Selbst bei *jahrelangem* Liegen des *reinen* Ag Cl und Ag Br im Lichte findet *keine* Schwärzung statt, sie färben sich nur in der oben angegebenen Weise.

Seebeck giebt ferner an (Poggendorff's Ann. Bd. 9, S. 172), dafs die Schwärzung des Ag Cl nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit stattfände. Auch das ist unrichtig. Ganz trockenes, ja selbst geschmolzenes Ag Cl in einer zugeschmolzenen Glasröhre exponirt, färbt sich ebenfalls violett.

Diese Farbenänderung ist mit einer *chemischen* Veränderung begleitet, welche sich durch das *Freiwerden* von *Chlor* und *Brom* offenbart. Beide wies ich nach

a) durch den Geruch, den auch hinsichtlich des Ag Cl schon Scheele, Wetzlar, Wittstein, Hunt u. A. bemerkt haben;

b) durch die Reaction mit Iodkaliumkleisterpapier.

Ich legte ein Röhrchen mit Ag Cl, ein anderes mit Ag Br, die in den Kork Iodkaliumkleisterpapierstreifen geklemmt hielten, gleichzeitig in das Sonnenlicht. Das Ag Cl wurde schnell blafs-violett, das Ag Br grau. Schon nach wenigen Minuten färbte sich das dem Ag Br zunächst liegende Ende des Papiers schwach blau, bei dem Ag Cl trat erst nach

circa 15 Minuten eine deutliche Färbung ein. Nach einer halben Stunde war der Papierstreifen beim Ag Br intensivblau, später wurde sein unteres Ende *gelb*, jedenfalls in Folge der Bildung von Bromiod und Bromstärke. Langsamer färbte sich der Streifen beim Ag Cl. Der Versuch wurde mit dem diffusen Licht des blauen Himmels wiederholt und gab dasselbe Resultat. Das Papier beim Ag Br bläute sich in derselben Zeit schneller und tiefer als das beim Ag Cl. Derselbe Versuch wurde mit geschmolzenen Ag Cl und Ag Br gemacht. Diese wurden in zugeschmolzenen Röhren exponirt, nach mehreren Tagen geöffnet und ein Streifen Iodpapier hineingeschoben. Dieser färbte sich beim Ag Cl nur schwach, viel deutlicher dagegen beim Ag Br. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs Ag Cl und Ag Br im Licht unter Freiwerden von Cl und Br zersetzt werden und zwar das Ag Br *schneller* als das *Ag Cl*.

Jetzt ist die Frage zu lösen, welche Verbindung bei der Belichtung des Ag Cl und Ag Br zurückbleibt. Da hier nur reines Ag Cl und Ag Br vorliegt und durch die oben angegebenen Experimente das *Freiwerden* von Chlor und Brom nachgewiesen ist, sind nur folgende Fälle möglich:

1) Ag Cl und Ag Br zerfallen in ihre Bestandtheile — Silber und freies Chlor oder Brom.
2) Es entsteht ein Subchlorür und Subbromür und freies Chlor oder Brom.

Ein dritter Fall ist nicht denkbar.

Falls die Zersetzung sub 1 vor sich geht, mufs in den durch das Licht afficirten Ag Cl und Ag Br-Massen freies Silber vorhanden seyn. Um diefs nachzuweisen, kochte ich monatelang im Lichte gelegenes *Ag Cl* und Ag Br mit reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Ich liefs das Ag Cl und Ag Br alsdann vollständig absetzen, hob die klaren Flüssigkeiten mit einer kleinen Pipette ab und prüfte auf freies Silber, indem ich ganz verdünnte Salzsäure vorsichtig darauf schwimmen liefs. Die geringste Spur freien Silbers zeigt sich so durch eine weifse Wolke an. (Nöthig ist es, bevor man die Silberprobe vornimmt, die Flüssigkeiten vollkom-

men klar absetzen zu lassen, was beim AgCl schnell, beim AgBr jedoch langsamer geschieht). *Weder beim Ag Cl noch beim Ag Br konnte ich bei meinen oft wiederholten Versuchen* eine Spur freien Silbers entdecken. Für diese Indifferenz gegen NO_5 sprach auch schon die geringe Farbenänderung die AgCl und AgBr durch das Kochen mit NO_5 erfuhren. Auch bei monatelangem Stehen des belichteten AgCl und AgBr mit NO_5 wurde nicht die Spur Silber gelöst. Mit Rücksicht darauf halte ich mich für berechtigt, anzunehmen, dafs beim Belichten des *Ag Cl* und *Ag Br* ein *Silberchlorür* und *Silberbromür* gebildet wird, wie diefs schon hinsichtlich des AgCl von A. Vogel, Wetzlar, Wittstein u. A. ausgesprochen worden ist.

Der Einwand von Guthrie, dafs das Silber im passiven Zustande d. h. unlöslich in Salpetersäure auftrete, ist kaum des Widerlegens werth. Ein passiver Zustand ist Folge eines Ueberzuges von Oxyd oder Chlorid, der sich auf dem Metalle bildet. Wie kann man aber die Bildung eines Chlorids annehmen, wenn man zugleich behauptet, dafs dieses im Lichte zersetzt werde?

Die Behauptung von Hunt, dafs Silberoxyd gebildet würde, fällt durch meine Versuche ebenfalls, denn in diesem Falle müfste sich dasselbe in der Salpetersäure lösen und dadurch eine Ag-Reaction offenbaren. Spiller's Behauptungen sind zu hypothetischer Natur; er spricht nur halb durch Thatsachen gegründete Vermuthungen aus.

Wichtiger sind Dawsons Versuche (s. o.); er fand, dafs AgCl, welcher mit *freier Silberlösung* oder *mit Kochsalzlösung* dem Lichte exponirt worden war, freies Silber enthielt. Diese Thatsache kann durchaus nicht befremden, denn salpetersaure Silberlösung zersetzt sich im Sonnenlicht langsam und setzt schwarze metallische Silberflittern ab, wie ich selbst experimentell gefunden habe; demnach mufs das mit freier Ag-Lösung exponirte AgCl freies Silber enthalten. Aber auch in dem mit überschüssigem Kochsalz exponirten AgCl kann der freie Ag-Gehalt nicht befremden, denn Kochsalzlösung ist im Stande Ag_2Cl unter Ausscheidung

von Ag zu zersetzen, wie bereits Wetzlar gefunden hat (a. a. O.). Die Ansichten von Malone beweisen nichts gegen meine Theorie, denn, dafs die braungefärbten Flüssigkeiten, die er durch Vermischen von Phosphorätherlösung mit Silberlösung erhalten hat, *metallisches* Silber enthalten, ist eine nicht bewiesene Vermuthung und ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dafs die Auflösung von Wöhler's citronensaurem Silberoxydul ebenfalls braun gefärbt ist.

Die quantitative Zusammensetzung des vom Licht gebildeten Subchlorids und Subbromids festzustellen, ist freilich nicht möglich, da nur die äufserste Hülle der genannten Salze vom Lichte afficirt ist und sich von dem darunter liegenden unveränderten Ag Cl und Ag Br nicht trennen läfst.

Wichtig sind dagegen die qualitativen Reactionen.

Uebergiefst man das vom Licht tief gefärbte Ag Cl mit NH_3 so löst sich der gröfste Theil auf und es bleiben graue Körner zurück. Dieselben werden durch Drücken mit einem Glasstab *silberweifs* und metallglänzend und lösen sich leicht beim Erwärmen in NO_3, sind also *metallisches Silber*.

Diese Reaction, welche Scheele veranlafste, metallisches Silber in dem vom Licht gefärbten Ag Cl anzunehmen, zeigt auch das reine Silberchlorür, wie es Wetzlar und Wöhler dargestellt haben. Ersterer erhielt es von schwarzer Farbe durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Blattsilber (a. a. O.). Wöhler durch Fällen einer Lösung von citronsaurem Silberoxydul mit HCl von brauner Farbe. (Poggendorff's Ann. Bd. 46, S. 629.) Dieser Körper giebt ebenfalls an Salpetersäure kein Silber ab (Wetzlar) und zersetzt sich mit NH_3; indem sich Ag Cl löst und Ag zurückbleibt (Wetzlar und Wöhler). Die Indifferenz gegen Salpetersäure beweist, dafs dieser Körper *nicht* als ein Gemenge von Chlorid und Metall betrachtet werden kann.

Jeder Zweifel an dem Ag_2Cl-Gehalt des vom Licht gefärbten Ag Cl mufs jedoch schwinden, wenn es gelingt, auf

anderem Wege aus unzweifelhaft Silberoxydul haltigen Verbindungen ähnliche Gemenge von Silberchlorür und Chlorid zu erhalten, wie durch das Licht. Dieses gelang mir mit Hülfe der Rose'schen Verbindung von Eisenoxyduloxyd mit Silberoxydul, die durch Eingiefsen von Eisenvitriol in eine ammoniakalische Silberlösung erzeugt wird. (Pogg. Ann. Bd. 101, S. 321.) Giefst man auf diese Verbindung HCl, so lösen sich die Eisenoxyde auf und es bleibt ein violettes Pulver zurück, das in seiner Farbe sowohl als auch in seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak dem durch das Licht gefärbten AgCl auf das Vollständigste gleicht [1]).

Noch auf anderem Wege gelang es mir, ein solches violett gefärbtes AgCl herzustellen.

Ich fand (Pogg. Annalen Bd. 117, S. 316) dafs mein krystallisirtes Silberoxyd, das frisch blafsviolett erscheint, sich am Lichte sehr bald unter Sauerstoffentwickelung schwarz färbt und dabei seinen Glanz verliert. Der schwarze Körper löst sich in verdünnter Salpetersäure und in NH_3 unter Zurücklassung von schwarzem körnig pulvrigem metallischen Silber, das durch Drücken mit einem Glasstab glänzend silberweifs wird. Dafs dieses Silber in dem schwarzen Körper nicht präexistirt, geht daraus hervor, dafs es nicht gelingt, dasselbe durch Drücken mit einem Glasstab nachzuweisen. Jedenfalls besteht demnach das am Licht veränderte AgO aus einem Gemenge von AgO_2 und AgO und das erstere liefert bei der Behandlung mit Säuren oder Ammoniak ganz analog dem Wöhler'schen Silberoxydul körnig pulvriges Silber. Dieses durch Licht geschwärzte AgO giebt nun mit HCl einen dem durch das Licht gefärbten AgCl *völlig* ähnlichen Körper, sowohl hinsichtlich der Farbe als auch hinsichtlich des Verhaltens gegen Säuren und NH_3.

Ebenso fand ich (a. a. O.) dafs kohlensaures Silber-

1) Ich mufs bemerken, dafs ich mit der von Rose angegebenen Zusammensetzung des schwarzen Körpers nicht ganz einverstanden bin. Ich werde bei einer spätern Gelegenheit auf diesen Punkt zurückkommen.

oxyd am Licht einen Körper liefert, der mit Salzsäure ein silberchlorürhaltiges AgCl giebt und es ist, danach zu urtheilen, in hohem Grade wahrscheinlich, dafs alle durch das Licht reducirbaren Silbersalze zunächst zu Silberoxydul oder einem demselben analogen Haloïdsalze reducirt werden und das in *allen Fällen*, wo metallisches Silber dabei nachgewiesen wird, dieses ein secundäres Product ist, entstanden aus der Zersetzung des durch das Licht gebildeten Silberoxyduls.

In ähnlicher Weise wie ein silberchlorürhaltiges AgCl erzeugte ich auch ein silberbromürhaltiges AgBr, indem ich verdünnte HBr, erhalten durch Destillation von Bromkalium mit verdünnter SO_3, auf die Rose'sche Verbindung wirken liefs.

Es erzeugte sich ein *blafsgrauvioletter* Körper, in seinem Ansehen dem durch das Licht gefärbten AgBr völlig ähnlich. Derselbe wurde durch Kochen mit NO_5 grau — dasselbe geschah mit belichtetem AgBr. — Er gab dabei eine Spur Ag ab, die aber jedenfalls aus dem Rohmaterial herrührte, da nach dem Auswaschen und *weiteren* Kochen keine Auflösung von Silber mehr erfolgte. Mit NH_3 übergossen nahm die mit NO_5 ausgekochte Masse eine dunkler graue Farbe an, und ein graues Pulver setzte sich zu Boden. Dieses löste sich in NO_5 und gab alsdann eine Silberreaction. Dieselbe Reaction zeigte belichtetes AgBr. Ich übergofs dasselbe mit NH_3, es wurde dadurch ein kleiner Theil gelöst, durch Decantiren und wiederholtes Aufgiefsen von NH_3 wurde endlich alles AgBr gelöst und es blieben einige kleine zarte Körnchen zurück, die sich in NO_5 lösten und darin eine Silberreaction gaben.

Da das Entfernen des sämmtlichen AgBr umständlich ist und dabei leicht die geringe Menge ausgeschiedenen Ag's fortgespühlt wird, so übergofs ich bei 3 anderen Proben belichtetes AgBr mit NH_3 und wusch alsdann einfach mit HO aus. Das auf der Oberfläche gebildete Ag_2Br mufste sich offenbar dadurch zersetzt haben, und mit dem unaufgelösten AgBr zurückgeblieben seyn. Dieses gab *auch an*

Salpetersäure deutlich nachweisbare Silberquantitäten ab, während aus dem nicht mit NH_3 behandelten AgBr mit NO_5 keine Spur Ag ausgezogen wird.

Man ersieht demnach, dafs AgBr sich im Lichte dem AgCl völlig analog verhält, dafs dabei ein Körper entsteht, der dasselbe Verhalten gegen Reagentien zeigt wie das belichtete AgCl, und zu dem Schlusse berechtigt, dafs er *Silberbromür* (Ag_2Br) enthält. Der Zersetzung mit NH_3 scheint aber das Silberbromür gröfseren Widerstand entgegenzusetzen, als das Silberchlorür, was jedenfalls in der schwierigeren Löslichkeit des AgBr in NH_3 gegründet ist. Die Silberreactionen, die belichtetes und mit NH_3 behandeltes AgCl gab, waren unter sonst gleichen Umständen viel intensiver, als die des belichteten und ebenso behandelten AgBr und dasselbe fand ich bei Vergleichung der aus der Rose'schen Verbindung mit HCl und HBr hervorgehenden Körper.

Ich komme jetzt zum AgJ. Oben bemerkte ich schon, dafs dasselbe *keine sichtbare* Veränderung im Lichte erleidet. Es fragt sich nun, ob eine *chemische* Veränderung ähnlich wie beim AgCl und AgBr vor sich geht.

Ich versuchte zunächst das Freiwerden von *J* nachzuweisen. Zu dem Zweck tröpfelte ich auf längere Zeit belichtetes in eine Glasröhre eingeschlossenes AgJ frischen dünnen Stärkekleister. Es erfolgte *keine* Reaction.

Auch beim Belichten des mit Stärkekleister bedeckten AgJ im intensivsten Sonnenlicht konnte *kein* Freiwerden von Iod beobachtet werden. Ebensowenig konnte ich mit Schwefelkohlenstoff freies J nachweisen.

Ich wiederholte diese Probe mit KJ-haltigem Stärkekleister, der nach Schönbein viel empfindlicher ist als reiner Stärkekleister, aber auch damit war *keine Spur* freien Iod's zu entdecken.

Nach diesen unter den verschiedensten Verhältnissen angestellten Versuchen mufs ich schliefsen, dafs beim *Belichten des AgJ* kein Iod frei wird.

Wenn demnach AgJ eine Zersetzung erleidet, so kann diese nur bestehen in der Bildung freien *Silbers* oder eines *Subiodürs* — und eines *Superiodürs*.

Die Bildung freien Silbers kann hier nur nachgewiesen werden durch Auflösung des unzersetzten Iodsilbers mit $NaOS_2O_2$; dabei erhielt ich *keinen Rückstand* von freiem Silber.

Durch Salpetersäure läfst sich hier freies Silber *nicht* nachweisen, da Iodsilber sowohl beim *Kochen* als auch bei längerem Stehen in der Kälte von NO_5 zersetzt wird.

Die Bildung freien Silbers ist hier auch insofern unwahrscheinlich, als sich dieselbe entschieden durch ein Grauwerden der Oberfläche zu erkennen geben müfste.

Demnach bleibt nur die zweite Vermuthung; die Bildung eines Subiodürs neben einem Superiodür.

Die Bildung des letzteren ist jedoch im hohen Grade unwahrscheinlich. Schon die mit viel stärkeren Verwandtschaftskräften ausgerüsteten Halogene Cl und Br haben nur geringe Neigung Superchloride und Superbromide zu bilden, *noch* weniger findet sich diese Neigung beim Iod. Wir kennen z. B. ein Eisenchlorid von Kupferchlorid, nicht aber ein Eisenjodid und Kupferjodid im freien Zustande. Bei den Versuchen zur Bildung dieser Körper entstehen nur Iodüre und *Iod* wird frei.

Demnach kann ich mich nicht entschliefsen, die Bildung eines Silbersuperiodids anzunehmen, um so weniger, als es im hohen Grade unwahrscheinlich ist, dafs dasselbe, falls es existirte, der Einwirkung des KJ widerstehen würde.

Wenn sich aber kein Superiodür bildet und kein Iod frei wird, ist auch die Bildung eines Subiodürs oder metallischen Silbers unmöglich. Auf Grund dieser Experimente und der eben entwickelten Ansichten mufs ich demnach schliefsen, *dafs beim Belichten des Ag J keine chemische Zersetzung vor sich geht.*

Bisher habe ich das Verhalten der Haloïdsalze des Silbers beschrieben, die mit Hülfe eines *Ueberschusses* des Fällungsmittels (HCl, KBr, KaJ) dargestellt worden waren.

Etwas anders werden die Resultate bei Anwendung von Haloïdsalzen, die mit Ueberschufs des Silbersalzes gefällt worden sind.

Hierbei fallen AgCl, AgBr und AgJ als *käsige* Niederschläge, die sich *leicht* filtriren und auswaschen lassen, während die beiden letzteren *beim Ueberschufs* von KJ und KBr (wie ich schon oben angeführt habe) ein höchst feines Pulver bilden, das zum Theil mit durch's Filter geht.

Ich stellte mir die genannten drei Haloïdsalze mit Hülfe von $AgONO_5$ und NCl, KJ und KBr im Lampenlicht dar und wusch sie so lange aus, bis das Waschwasser *keine* Silberreaction mehr gab. Ich werde diese so dargestellten Haloïde mit $AgCl_\beta$, $AgBr_\beta$, AgJ_β, die oben beschriebenen mit $AgCl_\alpha$, $AgBr_\alpha$, AgJ_α bezeichnen. Das so dargestellte $AgCl_\beta$ und $AgBr_\beta$ unterscheiden sich von dem $AgCl_\alpha$ und $AgBr_\alpha$ im äufseren Ansehen *nicht*, *dagegen* erscheint das AgJ_β entschieden *tiefer gelb* gefärbt, als das AgJ_α. Charakteristischer war der Unterschied des Verhaltens der Salze im Licht.

$AgCl_\alpha$ zersetzt sich *langsamer* im Licht als $AgBr_\alpha$ (s. o.); *$AgCl_\beta$ dagegen zersetzt sich schneller im Licht als $AgBr_\beta$*, denn bringt man 2 Röhrchen mit $AgCl_\beta$ und $AgBr_\beta$ mit Iodkaliumkleisterpapier gleichzeitig an's Sonnenlicht, so bemerkt man in dem AgCl-Röhrchen stets eher eine Färbung des Papiers als in dem AgBr-Röhrchen.

Ich schreibe die schnellere Zersetzung des $AgBr_\alpha$, verglichen mit der des $AgBr_\beta$ der feineren Zertheilung des ersteren zu, die sich schon bei der Darstellung in auffallender Weise zu erkennen giebt. (s. o.)

Hinsichtlich der Färbung verhalten sich die $AgCl_\alpha$ und $AgCl_\beta$ sowohl als auch $AgBr_\alpha$ und $AgCl_\beta$ *völlig gleich*. Anders ist es beim AgJ_β.

Während AgJ_α im Licht nicht die geringste Farbenänderung zeigt, wird AgJ_β im Lichte entschieden grau mit einem Stich ins Grünliche.

Ich versuchte nun, ob bei dem Belichten des AgJ_β's Iod frei werde.

Die Versuche wurden in gleicher Weise angestellt wie oben mit dem AgJ_α und auf das mannigfaltigste wiederholt; es war mir aber nicht möglich, eine Spur freien Iod's nachzuweisen. Bei zwei Versuchen bemerkte ich, dafs sich nach *sechsstündiger* Belichtung von in Glasröhren eingeschlossenem AgJ das mit eingeschlossene KJ-Kleisterpapier schwach bläuete. Bei näherer Prüfung fand ich jedoch, dafs das angewendete AgJ eine sehr geringe Menge AgCl enthielt. Ich mufs aus diesen Experimenten schliefsen, dafs AgJ_β ebenso wenig wie AgJ_α eine Zersetzung im Licht erleidet.

Ich komme nunmehr zu der Beantwortung der zweiten oben gestellten Frage:

Welchen Einfluſs üben fremde Substanzen bei den Veränderungen, die Chlor-, Brom- und Iodsilber im Lichte erleiden?

Dafs die Gegenwart fremder Stoffe einen theils fördernden theils hindernden Einfluſs auf die chemische Wirkung des Lichts ausübt, ist schon von früheren Forschern mannichfach beobachtet worden. So behauptet Scheele den hindernden Einfluſs der Salpetersäure, den jedoch Wetzlar (a. a. O.) leugnet, dagegen führt letzterer an, dafs Eisenvitriolauflösung die Schwärzung des AgCl's verhindere oder doch sehr verlangsame (a. a. O.)

Seebeck behauptet (Pogg. Ann. Bd. 9, S. 172), dafs sich AgCl nur bei Gegenwart von *Feuchtigkeit* zersetze, nicht aber im Vacuum, unter Vitriolöl und Alkohol.

Quecksilberchlorid ist nach H. Rose im Stande, die Schwärzung des AgCl's vollständig zu verhindern.

In Betreff des AgJ und AgBr liegen nur wenig specielle Untersuchungen vor. Man hat sich begnügt, die Einflüsse zu constatiren, die Säuren, Silbersalze und andere Körper bei den photographischen Arbeiten ausüben, ohne sich um die dabei vorgehenden chemischen und physikalischen Veränderungen sonderlich zu kümmern.

So ist der fördernde Einfluſs von $AgONO_5$ und der hindernde Einfluſs der Säuren auf die photographischen

Veränderungen, die Ag Cl, Ag Br und Ag J im Licht erleiden, schon seit längerer Zeit bekannt.

Versuche mit *reinem* Ag Br und Ag J liegen nur wenig vor, und deshalb darf man sich nicht wundern, wenn die über die genannten Einflüsse entwickelten Ansichten in hohem Grade unklar sind. Ich werde bei Beschreibung meiner Versuche diese Ansichten noch näher beleuchten.

1. Einfluſs des Wassers.

Mehrere Röhrchen mit Ag Cl, Ag Br, Ag J wurden gleichzeitig mit trocknem Ag Cl, Ag Br und Ag J exponirt. Es ergab sich das die unter Wasser befindlichen sich ebenso verhielten wie die trockenen. Nach längerem Liegen im Licht wurde das Wasser über den Silbersalzen geprüft. Das über dem Ag Cl stehende Wasser gab eine deutliche Reaction auf H Cl. Dieselbe ist schon von Scheele, Wetzlar, Hunt und vielen anderen beobachtet worden. Ebenso fand ich, daſs das über dem Ag Br gestandene HO auf H Br reagirte. Das Wasser über dem Ag J zeigt *nicht die Spur* einer Reaction weder beim AgJ_{α} noch beim AgJ_{β}.

Um zu prüfen, ob sich *völlig* ausgetrocknetes Ag Cl gegen das Licht anders verhalte, als lufttrocknes, wurden 2 Proben mit Ag Cl im Dunkeln eine Stunde bei 120° im Luftbade getrocknet, die Röhren, worin sie sich befanden, sogleich mit Kork und Siegellack verschlossen, alsdann gleichzeitig mit 2 feuchten Proben exponirt. Das Ag Cl erschien gleich nach dem Trocknen etwas grauweifs; im Lichte färbte es sich anfangs graublau, während das feuchte mehr violett aussah, später ging die graublaue Nüance des ersteren ebenfalls ins Violette über. Ein sonderlicher Intensitäts-Unterschied konnte *nicht* wahrgenommen werden.

2. Einfluſs der Säuren.

Während Wasser auf die chemische Veränderung, die Ag Cl, Ag Br und Ag J im Lichte erleiden, nicht merkbar verzögernd oder beschleunigend wirkt, üben Säuren einen

entschieden verzögernden Einfluſs aus. Dieser äuſsert sich am stärksten bei Ag J, am schwächsten beim Ag Cl.

a) Versuche mit Chlorsilber.

In Betreff des Ag Cl sind bereits viele Untersuchungen über den in Rede stehenden Gegenstand gemacht worden (s. o.). Ich stellte meine Versuche so an, daſs ich im Dunkeln Ag Cl in Röhrchen füllte, verschiedene Säuren darüber goſs und sie dann gleichzeitig mit trocknem oder mit Wasser übergossenem Ag Cl an das Licht brachte und nach einer gewissen Zeit die Färbung der Proben mit einander verglich. Es stellte sich so heraus, daſs die Farbenveränderung bei Gegenwart von Essigsäure, verdünnter Schwefelsäure (1 Wasser 5 Schwefelsäure) nicht merkbar aufgehalten wird, daſs dagegen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. die Färbung durch das Licht etwas verzögert.

Anders wirken dagegen concentrirte englische SO_3 und gelbe rauchende NO_5 (spec. Gew. 1,40). Ich brachte die Säuren in ein flaches Glasgefäſs, warf pulvriges Ag Cl in die Säure und legte etwas angefeuchtetes Ag Cl *unter* die Gefäſse. Es ergab sich, daſs die *unter* dem Glasgefäſse mit Säure liegenden Ag Cl-Proben viel *schneller* dunkelten als die *in* der Säure liegenden. Dasselbe geschah, wenn das unter dem Gefäſse liegende Ag Cl *trocken* war, ein Beweis, daſs hier die Feuchtigkeitsverhältnisse ohne Einfluſs sind.

Das Hinderniſs, welches *Salpetersäure* von 1,4 sp. Gew. (gelb und rauchend) auf die Veränderung des Ag Cl ausübt, beruht *zum Theil* auf eine Absorption der chemischen Strahlen; denn *unter* dem Gefäſse mit Säure liegendes Ag Cl färbt sich langsamer, als frei daneben liegendes.

Rauchende SO_3 verhindert die Zersetzung durch das Licht *gänzlich*, selbst nach wochenlanger Belichtung blieb das Ag Cl unter der SO_3 *ganz weiſs*, während unter dem Gefäſse liegendes sich violett färbte. Letzteres geschah jedoch etwas langsamer als bei frei liegendem oder mit Glas bedecktem Ag Cl, ein Beweis, daſs auch SO_3 die chemischen Strahlen zum Theil absorbirt.

Diese Verhinderung der Zersetzung des AgCl durch rauchende SO_3 gründet sich jedenfalls darauf, dafs das AgCl mit der wasserfreien SO_3 eine *licht-beständige* Verbindung bildet [1]); denn ich bemerkte, dafs sich ein Theil des AgCl's in der rauchenden SO_3 *löste.* Diese Lösung wurde beim Stehen an der Luft und beim Verdünnen trübe und es setzte sich weifses AgCl ab, das sich unter der verdünnten Säure bald violett färbte.

Aehnlich ist der Einflufs, den HgCl ausübt; dasselbe verhindert, wie bereits H. Rose gefunden hat, die Färbung des AgCl vollständig, vielleicht ebenfalls in Folge der Bildung einer lichtbeständigen Verbindung. Diese Unempfindlichkeit des Hg Cl enthaltenden Ag Cl gegen das Licht ist um so merkwürdiger, als beide Körper *für sich allein* durch das Licht zersetzt werden (s. Suckow in Poggend. Ann. Bd. 32, S. 293).

Interessant ist die Wirkung des Eisenvitriols. Nach Wetzlar (a. a. O.), *verhindert* derselbe die Färbung »doch werden die am Rande des Gefäfses liegenden Theilchen im Lauf der Zeit schwach violett« (a. a. O.).

Ich fand diese Beobachtung bestätigt, habe jedoch auch die Ursache derselben erkannt, *dieselbe beruht einfach darin, dafs Eisenvitriollösung die chemischen Strahlen grofsentheils absorbirt.*

Man erkennt diefs leicht daran, dafs *unter* einem mit Eisenvitriollösung gefüllten Glasgefäfse befindliches Ag Cl *ebenso weifs bleibt*, als *in* der Lösung liegendes.

b) Versuche mit Bromsilber.

Während der Einflufs *verdünnter* Säuren auf die *Färbung* des Ag Cl's im Sonnenlicht nur höchst unbedeutend ist, tritt er bei der Wirkung auf Ag Br schon deutlicher hervor, namentlich ist diefs hinsichtlich der *Salpetersäure*

1) Solche Verbindungen von wasserfreier SO_3 mit Chloriden sind schon seit längerer Zeit bekannt. H. Rose hat z. B. eine Verbindung von wasserfreier SO_3 mit KCl und NaCl nachgewiesen. Pogg. Annalen Bd. 38, S. 120.

der Fall. Es wurden verschiedene Röhrchen mit AgBr, mit Essigsäure, verdünnter SO_3, Salpetersäure und Citronensäure übergossen, an das Licht gebracht und die Veränderung, die sie innerhalb einer gewissen Zeit erfuhren, beobachtet. Dabei fand ich, dafs sich das AgBr unter NO_5 *in derselben Zeit* viel weniger färbte als das mit Wasser übergossene.

Der verzögernde Einfluſs der übrigen Säuren ist nur unbedeutend, jedoch merkbar. Interessant ist, dafs das durch's Licht grau gewordene AgBr beim Stehen und noch mehr beim Kochen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. heller wird. Die grauviolette Masse verwandelt sich dann in ein gleichförmiges *gelbgrau. Eine Lösung von Silber findet hierbei nicht statt.*

Das auf synthetischem Wege dargestellte *silberbromürhaltige* Bromsilber zeigt *dasselbe* Verhalten (s. o.)

c) Versuche mit Iodsilber.

Wie schon oben bemerkt, äufsert sich der Einfluſs der Säuren bei den Veränderungen, die die Silberhaloïdsalze im Sonnenlicht erleiden, beim AgJ_β am auffallendsten. Ich füllte 5 Gläschen mit AgJ_β übergoſs sie mit NO_5 von 1,2 spec. Gew., verdünnter SO_3, (1 Th. NO, 5 Th. SO_3) Essigsäure, Citronsäure und Wasser und brachte sie gleichzeitig an das Licht. Schon nach wenigen Minuten waren in der Färbung der Proben deutliche Unterschiede merkbar. Die Probe unter Wasser erschien etwas tiefer grau als die unter den verdünnten Säuren liegende, die unter Salpetersäure befindliche sah aber *rein* gelb aus.

Nach Verlauf einer Stunde trat der Unterschied noch deutlicher hervor. Das AgJ unter NO_5 erschien noch *reingelb*, das unter SO_3 etwas *grau*, noch tiefer grau das unter Essigsäure und Citronsäure befindliche, am dunkelsten die Probe unter Wasser.

Nach tagelangem Exponiren nimmt auch die Probe unter Salpetersäure eine graue Färbung an, eine Erscheinung, die später ihre Erklärung finden wird.

Oben gab ich an, dafs im Lichte gefärbtes Ag Br durch Salpetersäure *etwas gebleicht* werde; im viel stärkeren Maafse geschieht diefs beim Ag J.

Uebergiefst man grau gewordenes Ag J mit NO_5, so nimmt es binnen wenigen Minuten seine ursprüngliche hellgelbe Farbe wieder an. *Hierbei findet keine Lösung* von Silber *statt.* (Nur bei *langem* Stehen wird etwas Ag gelöst, da Ag J durch NO_5 mit der Zeit zersetzt wird.) Auch verdünnte SO_3 äufsert diese bleichende Wirkung, jedoch nur in geringem Grade.

Während NO_5 so im Stande ist, die Wirkung des Lichts beträchtlich aufzuhalten, wird diese durch K J vollständig vernichtet.

Schon Schnaufs fand, dafs ein Ueberschufs des K J das Ag J gegen das Licht unempfindlich mache (dessen Photograph. Lexikon S. 179). Monckhoven und Hardwich haben diese Resultate bestätigt (Photogr. Archiv 1863, S. 37).

Ich übergofs zur Wiederholung dieser Versuche $Ag J_\beta$ mit K J. Dieses wurde dadurch sogleich blafsgelb und veränderte sich alsdann im Licht *nicht im geringsten.*

Ferner übergofs ich am Lichte grau gewordenes $Ag J_\beta$ mit K J-Lösung; es wurde dadurch sogleich hellgelb.

Beim Exponiren einer mit K J-Lösung übergossenen Probe von Ag J bemerkte ich das Freiwerden von Iod. Ich schrieb diefs zuerst einer Zersetzung des Ag J zu, fand jedoch bald, dafs es von einer Zersetzung des K J im Licht herrührte.

Ich füllte, um diese Zersetzung zu constatiren 6 Röhrchen mit einer Lösung von 1 K J in 2 H O, kochte um die Luft auszutreiben, und verschlofs sie mit Wachspfropf. Drei dieser Röhrchen wurden frei, drei andere mit einer undurchsichtigen Hülle bedeckt, in die Sonne gelegt.

Schon nach Verlauf einiger Stunden waren die belichteten Proben *deutlich* gelb gefärbt, während die *nicht* belichteten farblos erschienen.

Diese gelbe Färbung nahm im Laufe der Zeit immer mehr und mehr zu.

Ich verglich nun das Verhalten der reinen K J-Lösung

mit einer Lösung von AgJ in Iodkalium. *Beide* färbten sich im Lichte gelb. Die reine KJ-Lösung jedoch *schneller* als die AgJ-haltige.

Festes trockenes KJ zersetzt sich dagegen *nicht* im Lichte.

Auch das Iodpapier verändert sich im Lichte. Ich tränkte Papier mit KJ-Lösung und trocknete es. Es färbte sich im Licht alsbald röthlich und wurde dann mit dünnem Kleister blau.

Als ich Iodpapier unter einem Negativ exponirte, erhielt ich ein gelbes Bild auf weifsem Grunde, das durch Stärke-Kleister blau wurde.

Ebenso wie gewisse Säuren und Salze im Stande sind, die Färbung, die AgCl und AgBr und AgJ im Sonnenlichte erleiden, zu verhindern oder doch zu verlangsamen, so giebt es andere, die diese Reaction auf das entschiedenste befördern; dahin gehört das salpetersaure Silberoxyd.

3. Einflufs des salpetersauren Silberoxyds.

Ich legte 2 Gläser, eins mit AgCl und Wasser, ein anderes mit AgCl und Silberlösung (1 Th. $AgONO_5$, 10 Th. HO) an das Licht. *Beide* färbten sich violett. Im Laufe einer Stunde erschien jedoch das unter dem Silbersalz liegende *etwas* dunkler gefärbt, als das im Wasser liegende. Dieser Unterschied wurde bei längerer Belichtungsdauer noch deutlicher.

Viel auffallender ist der fördernde Einflufs des $AgONO_5$ auf AgBr. Legt man AgBr mit Wasser und AgBr mit $AgONO_5$ gleichzeitig an das Licht, so bemerkt man schon binnen wenigen Minuten die bedeutend intensivere Färbung des AgBr unter der Silberlösung. Schon in zerstreutem Licht ist diese Erscheinung auffallend. Im directen Sonnenlicht wird AgBr unter $AgONO_5$ binnen wenigen Minuten tief schwarzgrau mit einem Stich ins Violette.

Ebenso wie AgBr färbte sich AgJ im Licht in Berührung mit $AgONO_5$ viel intensiver als ohne dieses.

Bringt man zwei Proben AgJ, die eine mit HO, die

andere mit Silberlösung übergossen an das Licht, so färbt sich die letztere schon nach wenigen Minuten tief grau mit einem Stich in's Grünliche, während die erstere nur blafsgrau wird. Diese tiefere Färbung des mit $AgONO_5$ übergossenen AgJ fand auch bei verdünnten Lösungen statt.

Ich übergofs 4 Proben AgJ mit Höllensteinlösung, die erste in der Stärke 1 : 20, die zweite 1 : 40, die dritte 1 : 100, die vierte mit Wasser. Die Proben färbten sich im Licht um so tiefer, je concentrirter die Lösung, und alle dunkler als die Probe unter Wasser. Doch war der Unterschied bei den Proben mit $AgONO_5$ nicht sehr erheblich, erst nach einigen Tagen trat er deutlicher hervor. Legt man AgBr und AgJ, *beide* mit $AgONO_5$ übergossen an das Licht, so bemerkt man, dafs sich AgBr viel intensiver färbt als AgJ.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen prüfte ich das Verhalten der $AgONO_5$-Lösung im Licht für sich allein. Ich exponirte gleichzeitig 3 Gläschen mit Silberlösung. Die Lösung in dem einen Gläschen enthielt 10, die zweite 5, die dritte $2\frac{1}{2}$ Proc. $AgONO_5$.

Nach einigen Stunden Sonnenlicht waren in sämmtlichen Gläschen eine geringe Menge schwarze Punkte zu bemerken, die sich mit der Zeit nur wenig vermehrten; sie wurden durch Drücken mit einem Glasstab *weifs* und silberglänzend und lösten sich nach Entfernung der Silberlösung vermittelst Auswaschens und Decantirens vollständig in NO_5. Diese Lösung trübte sich mit HCl. Demnach zersetzt sich $AgONO_5$-Lösung im Licht unter Ausscheidung von Silber. Schnaufs[1]), Hardwich[2]) u. A. behaupten, dafs die Lösung von Höllenstein sich im Lichte *nicht* zersetzte, wenn nicht organische Substanzen zugegen seyen. Ich habe die eben beschriebenen Versuche mit Anwendung *reiner* Flüssigkeiten und reinen Gläsern oft wiederholt, aber *stets* eine Ausscheidung von schwarzen Silberkörnchen wahrgenommen.

Dagegen bleibt *festes* salpetersaures Silberoxyd, falls es

1) Photographisches Nachschlagebuch S. 303.
2) Manual der photogr. Chemie S. 18.

rein ist, im Licht *unverändert*, wie schon Scaulan (Pogg. Ann., Bd. 46, S. 632) gefunden hat. Ich halte übrigens die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyd's für *keine* directe. Gestützt auf die von mir gefundene Thatsache, dafs kohlensaures Silberoxyd und Silberoxyd im Lichte zu Oxydul reducirt werden, welches durch Säuren in Silber und Silberoxyd zersetzt wird, glaube ich, dafs auch das $AgONO_5$ zunächst zu Oxydul reducirt wird, die dabei frei werdende Salpetersäure aber zersetzend auf dieses einwirkt und so metallisches Silber liefert.

Die so durch das Licht erfolgte Zersetzung von $AgONO_5$ ist jedoch zu unbedeutend (oft kann man die Silberkörnchen erst bei Zuhülfenahme einer Lupe entdecken) als dafs sie die intensive Färbung, die AgJ und AgBr unter Silberlösung im Sonnenlicht erleiden, erklären könnte.

Dafs aber bei der Belichtung des mit $AgONO_5$-Lösung bedeckten AgBr wirklich Silber ausgeschieden wird, habe ich nachgewiesen, indem ich das Bromsilber durch Decantiren vorsichtig auswusch, bis das Waschwasser nicht mehr auf Ag reagirte und dann mit NO_5 kochte. Dabei wurde die ganze Masse heller und die Salpetersäure reagirte deutlich auf Silber.

Das beim Auskochen des AgBr zurückbleibende AgBr sah jedoch viel dunkler aus als ein gleich lange exponirtes reines AgBr, ein Beweis, dafs bei der Belichtung unter $AgONO_5$ nicht allein aus dem letzteren Silber frei, sondern auch die Reduction des AgBr entschieden befördert wird, und dafs in Folge dieser doppelten Wirksamkeit die dunklere Färbung stattfindet.

Auch beim *AgCl* findet beim Belichten unter $AgONO_5$ eine Ausscheidung von Silber statt, wie ich auf dieselbe Weise nachgewiesen habe.

Beim AgJ läfst sich durch Kochen mit NO_5 das freie Silber *nicht* nachweisen, da das AgJ selbst durch Salpetersäure zersetzt wird. Doch ist es nach der Analogie mit AgBr und AgCl sehr wahrscheinlich, dafs hier *dieselbe* Zersetzung stattfindet und es gelang mir auch, in einer mehrere

Tage mit 5procentiger $AgO.NO_5$-Lösung im Lichte gestandener AgJ-Probe das Silber nachzuweisen, indem ich sie mit $NaOS_2O_2$-Lösung übergofs und so das AgJ auflöste. Es blieb eine sehr geringe Menge von grauschwarzen Körnchen zurück, die nach langem Auswaschen und Decantiren sich in NO_5 lösten und mit HCl eine Silberreaction gaben. Mit Rücksicht auf das Verhalten des AgJ gegen Höllenstein und Salpetersäure kann das endliche Grauwerden unter Salpetersäure *nicht* befremden. Diese zersetzt nämlich mit der Zeit einen Theil des AgJ und in Berührung mit der so gebildeten $AgONO_5$ erfolgt die Graufärbung. Die intensive Färbung, die AgJ unter $AgONO_5$ erfährt, hat Schnaufs veranlafst, die Existenz einer besonders lichtempfindlichen Verbindung von $AgJ + AgONO_5$ anzunehmen.

Er fand, dafs aus einer kochenden Lösung von AgJ in concentrirtester Höllensteinlösung sich seidenglänzende Krystalle absetzen, die sich im Lichte sehr rasch schwärzen und aus $AgJ + AgONO_5$ bestehen. (Archiv der Pharmacie Bd. 132, S. 260).

Dann haben Sutton und Schnaufs auch die Ansicht aufgestellt, dafs die Empfindlichkeit des AgJ immer in einer Spur zurückgehaltenen $AgONO_5$ ihren Grund habe, die auch durch langes Waschen *nicht* entfernt werde. (Schnaufs Nachschlagebuch S. 144.)

Mit beiden Ansichten kann ich mich nicht ganz einverstanden erklären. Denn das $AgJ + AgONO_5$ zersetzt sich beim Zusatz von Wasser, kann daher in einer Lösung von 1 $AgONO_5$ in 10 — 100 HO, wie ich sie anwandte, nicht mehr als existirend angenommen werden, dennoch schwärzt sich AgJ in einer solchen Lösung energisch. Auch die Verbindung $AgJ + 2AgONO_5$, welche Risse[1]), Weltzien und Riche[2]) untersucht haben, kann in solchen Lösungen nicht mehr bestehen. Dasselbe ist der Fall mit den

1) Journal für pr. Chem. Bd. 33, S. 343.
2) Ann. de Ch. u. Ph. Bd. 111, S. 39.

von Risse beschriebenen Verbindungen von AgBr mit $AgONO_5$.

Deshalb schreibe ich die erhöhte Licht-Empfindlichkeit des AgBr und AgJ in Berührung mit $AgONO_5$-Lösung einfach einer Contactwirkung zu. Beim AgCl ist die durch $AgONO_5$ erhöhte Färbung so unbedeutend, dafs sie der stattfindenden schwachen Zersetzung des $AgONO_5$ allein zugeschrieben werden kann.

Dafs die Empfindlichkeit des AgJ gegen das Licht in einer Spur Höllenstein, die selbst bei langem Waschen zurückgehalten werde, seinen Grund habe, mufs ich ebenfalls leugnen.

Ich nahm mit AgJ_β getränktes wohl mit Wasser ausgewaschenes Papier, dessen Darstellung unten beschrieben werden soll, und legte es 5 Minuten in 5procentige Kochsalzlösung. Wenn eine Spur von $AgONO_5$ im Iodsilber enthalten wäre, so mufste sie durch das Kochsalz offenbar in AgCl verwandelt werden. Das so behandelte AgJ-Papier wurde nun, wohl ausgewaschen, dem Lichte exponirt.

Es verhielt sich genau ebenso, wie *nicht* mit Kochsalz in der angegebenen Weise behandeltes Papier.

Demnach schliefse ich, dafs eine Spur $AgONO_5$ im AgJ *nicht* die Ursache seiner Lichtempfindlichkeit ist.

In dem Vorstehenden sind die chemischen Veränderungen, welche AgCl, AgBr und AgJ im Sonnenlichte, theils für sich allein, theils in Berührung mit verschiedenen Substanzen erleiden, ausführlich erörtert worden. Die Resultate der beschriebenen Untersuchungen sind kurz zusammengefafst folgende:

1. Chlorsilber, gleichviel ob mit Ueberschufs des Silbersalzes oder mit Ueberschufs von Salzsäure oder Chlornatrium bereitet, wird im Lichte zersetzt, es färbt sich violett (*nicht* schwarz); entläfst freies Chlor und hinterläfst ein Subchlorür (*kein* Silber, wie Davanne, Spiller, Malone u. A. behaupten).

2. Diese Zersetzung geht auch vor sich bei Ausschlufs aller Feuchtigkeit und unter concentrirter englischer Schwe-

felsäure und Salpetersäure (entgegen den Angaben Seebecks).

3. Hg Cl und rauchende SO_3 verhindern die Zersetzung durch das Sonnenlicht gänzlich. Englische Schwefelsäure und Salpetersäure verlangsamen dieselbe nur.

4. Auch Eisenvitriollösung verlangsamt die Wirkung des Lichts auf Ag Cl (Wetzlar). Die Ursache liegt in der Absorption der chemisch wirkenden Strahlen durch die genannte Lösung.

5. Salpetersaure Silberoxydlösung befördert die Färbung des Ag Cl im Licht im geringen Grade. Dabei wird neben Silberchlorür freies Silber gebildet — jedenfalls in Folge der Zersetzung des $AgONO_5$.

6. Bromsilber, gleichviel ob aus überschüssiger Silber- oder aus überschüssiger K Br-Lösung dargestellt, färbt sich im Lichte blafsgrauviolett, schwächer als Chlorsilber, giebt dabei Brom ab und hinterläfst *ein Silberbromür.*

7. Dieses Silberbromür zersetzt sich in NH_3 unter Zurücklassung von metallischem Silber und Auflösung von Ag Br.

8. Salpetersäure verlangsamt die Zersetzung des Ag Br durch das Licht viel mehr als die des Ag Cl.

9. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird das blafsgrauviolett gefärbte Ag Br gelbgrau und heller, ohne dafs sich Silber löst.

10. Salpetersaure Silberoxydlösung befördert die Zersetzung des Ag Br durch das Licht in hohem Grade; es färbt sich darunter binnen kurzer Zeit intensiv grauschwarz. Dabei wird nicht allein Silberbromür, sondern auch metallisches Silber ausgeschieden.

11. Aus überschüssiger Silberlösung gefälltes Ag Cl zersetzt sich schneller im Licht als das aus Ueberschufs von Silberlösung gefällte Ag Br. Mit überschüssiger Na Cl-Lösung gefälltes Ag Cl zersetzt sich dagegen langsamer in Licht als das mit überschüssigem Na Br gefällte Ag Br.

12. Mit überschüssiger K J-Lösung gefälltes Ag J wird vom Licht *nicht im geringsten* afficirt.

13. Mit überschüssiger Silberlösung gefälltes AgJ färbt sich im Licht *blafsgrau*. Dabei wird *kein Iod* frei und ist demnach eine chemische Zersetzung höchst unwahrscheinlich.

14. Säuren (selbst verdünnte) *verlangsamen* die Färbung des AgJ im Sonnenlicht, am beträchtlichsten Salpetersäure, weniger verdünnte Schwefelsäure, noch weniger Essigsäure und Citronensäure.

15. Salpetersäure (von 1,2 sp. G.) bleicht das durch Licht grau gewordene AgJ und stellt die ursprüngliche Farbe wieder her, *ohne* dafs dabei Ag gelöst würde. Schwefelsäure bewirkt nur ein Hellerwerden.

16. KJ-Lösung macht das aus überschüssiger Silberlösung gefällte tiefgelbe AgJ augenblicklich blafsgelb und gegen das Licht *unempfindlich*; das im Licht *grau* gewordene AgJ wird durch KJ ebenfalls blafsgelb.

17. $AgONO_5$ befördert die Färbung des AgJ im Sonnenlicht im hohen Grade, es färbt sich damit *tief* grünlich schwarzgrau.

18. Von den drei Salzen AgBr, AgCl, AgJ erfährt *in Berührung mit* $AgONO_5$ das AgBr im Sonnenlicht die intensivste Färbung, AgCl die schwächste.

19. $AgONO_5$ zersetzt sich in fester Form im *reinen* Zustande *nicht* im Licht, aus Lösungen scheidet sich aber eine geringe Menge Silber in feinen schwarzen Körnchen aus.

20. KJ zersetzt sich ebenfalls in fester Form nicht im Licht, gelöst scheidet es aber bald im Licht Iod aus.

In den vorstehenden Abschnitten sind die chemischen Veränderungen, die AgCl, AgBr und AgJ im Sonnenlichte erleiden, ausführlich geschildert worden. Damit sind jedoch die photographischen Processe keineswegs erklärt. Hier kommen noch ganz andere Reactionen in Betracht, als die bisher besprochenen, denn das Bild auf der photographischen Platte entsteht keineswegs durch eine *sichtbare* Wirkung des Lichts, etwa in Folge der Farbenänderung, die die Haloïdsalze des Silbers durch Belichtung erleiden.

Im Gegentheil, die Iodsilber- oder Bromsilberschicht zeigt bei kurzer Belichtung in der Camera nicht die Spur eines Bildes, dieses erscheint erst, nachdem die Schicht entweder mit einer Eisenvitriolauflösung oder mit einer Pyrogallussäureauflösung (dem sogenannten Entwickler oder Hervorrufer) übergossen wird. Zur Erklärung dieser Erscheinungen mufs die dritte oben gestellte Frage beantwortet werden:

Welche Veränderungen erleiden die vom Licht afficirten Körper beim sogenannten Hervorrufungsprocefs?

Zur Beantwortung dieser Frage sind schon viele wichtige Versuche von Schnaufs, Hardwich, Monckhoven, Davanne u. A. gemacht worden (s. o.).

Schnaufs wiefs nach, dafs eine *reine* AgJ-Schicht nach dem Belichten von *reiner* Gallussäure nicht im Geringsten afficirt würde, dafs aber auf einer mit *Silberauflösung getränkten* AgJ-Schicht durch Gallussäure das Bild erscheine. Er sagt, dafs das belichtete Iodsilber die Fähigkeit besitze, die durch die Gallussäure aus der Silberlösung *reducirten Silbertheilchen* anzuziehen und festzuhalten. Damit war die Basis zu einer wissenschaftlichen Erklärung des photographischen Processes gegeben. Hardwich, Monckhoven, Davanne u. A. führten die Schnaufs'sche Erklärung weiter aus. Sie wiesen nach, dafs das Bild auf einer belichteten *reinen* AgJ oder AgBr-Schicht durch Wirkung der Pyrogallussäure oder von Eisenvitriollösung *nicht* erscheine, wohl aber dann, wenn *aufser* den genannten Substanzen noch Silberlösung auf die Platte gebracht werde[1]). (Hardwich, Manual S. 41, Davanne, *Chimie photographique*, *pag.* 82, Monckhoven a. a. O.) und erklärten deshalb die Entstehung des photographischen Bildes aus einer *Molecularanziehung*, die *belichtetes* Iodsilber auf die reducirten Silbertheilchen ausübe, wobei sie jedoch verschiedener Ansicht waren, über die Veränderungen, wel-

1) Diese Silberlösung braucht jedoch nicht, wie in dem Schnaufs'schen Experiment, schon *während* der Beleuchtung auf der Platte zu seyn.

che das Iodsilber an und für sich im Lichte erleidet (s. o.) Auch ich machte einige Versuche über diesen Gegenstand, zunächst zu dem Zwecke, die Zustände, in denen sich das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege ausscheidet, genauer kennen zu lernen. Ich wiefs nach, dafs das Silber dabei in 2 Varietäten auftritt [1])

1) als ein zusammenhängender Spiegel, der sich an die Wände des Glasgefäfses legt, indem die Reduction vor sich geht;
2) als ein graues oder schwarzes Pulver, das unter dem Mikroskop entweder regelmäfsig baumförmig krystallisirt oder als ein Haufen sehr feiner regellos gestalteter Körner erscheint. Ich nannte die letztere Varietät *körnig pulvriges* Silber.

Solches körnig pulvriges Silber entsteht z. B. *für sich allein* beim Vermischen einer Eisenvitriol- oder Pyrogallussäureauflösung mit einer Silberlösung, gleichzeitig mit Spiegelsilber bei der Reduction einer ammoniakalischen Silberlösung mit Weinsteinsäure oder Milchzucker. Ich wiefs nach, dafs das sich ausscheidende körnig pulvrige Silber grofse Neigung habe, sich an *rauhe* Stellen des Glases zu legen, und dafs es dadurch bei der Spiegelversilberung mittelst Weinsäure oder Milchzucker und ammoniakalischer Silberauflösung Veranlassung zur Entstehung von Flecken gebe, dafs es demnach in der Spiegelbelegung mittelst Silber ein schädliches Nebenproduct sey.

Anders ist es dagegen in der *Photographie*. Hier ist es ein *wichtiges* Hauptproduct, indem es durch Anlegung an die *belichteten* Stellen der Iodsilberschicht das *Erscheinen des Bildes* bewirkt. »Photographie und Spiegelversilberung sind in gewisser Beziehung ähnliche Gewerbe, beide beruhen auf einer Reduction von Silbersalzen zu metallischem Silber. Bei der Spiegelbelegung sucht man einen *gleichartigen* Niederschlag von Spiegelsilber zu erzeugen und vermeidet möglichst den Niederschlag von körnig pulvri-

1) Bericht der Berliner Akademie der Wissenschaften vom 22. Mai 1862, auch Poggendorff's Ann Bd. 117, S. 316.

gen; bei der Photographie dagegen sucht man auf der belichteten Platte einen *ungleichmäfsigen* Niederschlag von körnig pulvrigem Silber zu erzeugen, ungleichmäfsig nach Maafsgabe der Belichtung.« Dafs die schwarze Substanz, welche das photographische Negativ bildet, wirklich metallisches Silber sey, kann man schon durch Drücken und Reiben mit Hülfe eines Fingernagels oder eines Glasstabs darthun. Sie wird dadurch *weifs und silberglänzend.*

Durch die hier geschilderten Untersuchungen ist hinreichend nachgewiesen, dafs die lichtempfindliche Schicht durch die Insolation die Eigenschaft erlangt, in *statu nascenti* sich ausscheidendes körnig pulvriges Silber anzuziehen und festzuhalten. Ueber die Ursache dieses seltsamen Verhaltens sind jedoch die Meinungen getheilt.

Davanne behauptet, dafs diese Eigenschaft des belichteten AgJ darin beruhe, dafs es in *Iod* und *Silber* zersetzt werde und das so frei gewordene Silber anziehend auf die Silbertheilchen im Hervorrufer wirke.

Er gründete seine Ansicht auf ein Experiment von Young. Dieser belichtete eine Eiweifsiodsilberplatte in der Camera, löste dann *alles* Iodsilber durch unterschwefligsaures Natron auf und behandelte dann die Platte mit dem Hervorrufer. Dieser bewirkte, *obgleich alles* Iodsilber entfernt war, *dennoch* das Erscheinen eines Bildes. Behandelte man jedoch die Platte vorher mit NO_5, so erschien das Bild nicht. Davanne erklärt diese Erscheinung aus dem Freiwerden von Silber bei der Belichtung des AgJ. Dieses Silber bleibe, so sagt er, bei der Behandlung mit $NaOS_2O_2$ zurück und wirke bilderzeugend. (Barreswille u. Davanne *Chimie photogr. p.* 82).

Eine Widerlegung dieser Ansichten ist jetzt nicht mehr nöthig, da Davanne in neuester Zeit seinen Irrthum selbst eingestanden hat. Die ganze Erscheinung beruht auf dem Umstande, dafs die Eiweifsschicht eine gewisse Quantität Silbersalz — vielleicht im Zustande eines Silberalbuminats zurückhält und dafs dieses *im Lichte* die Eigenschaft erlangt, mit dem Entwickler ein Bild zu erzeugen, eine Ei-

genschaft, die durch NO_3 zerstört oder doch geschwächt wird. (Photogr. Archiv 1863, S. 73.)

Schnaufs, Hardwich, Monckhoven u. A. halten dagegen die Veränderung des Iodsilbers für eine rein physikalische.

Charakteristisch ist, dafs in der Photographie beim Collodionverfahren als *lichtempfindliche* Substanz nicht eine Schicht von Chlorsilber, welches die stärkste *sichtbare* und chemische Veränderungen im Lichte erleidet, sondern eine Schicht von Iodsilber, das, wie oben gezeigt wurde, die schwächste Farben- und gar keine chemische Veränderung erfährt, oder auch eine *Mischung* von Iod- und Bromsilber angewendet wird.

Warum wenden die Photographen nicht reines Bromsilber und reines Chlor-Silber, sondern nur Iodsilber oder Mischungen desselben mit Bromsilber als lichtempfindliche Schicht an?

Zur Beantwortung dieser Frage ist es zunächst nöthig, das photographische Verhalten jedes der Silberhaloïdsalze *für sich* zu prüfen.

Bevor ich zur Beschreibung meiner Experimente übergehe, will ich die wichtigsten Angaben früherer Forscher citiren.

Bald nachdem Daguerre's Verfahren, auf belichteten Iodsilberplatten mittelst Quecksilberdämpfe ein Bild zu erzeugen, veröffentlicht war, fanden Claudet[1]), Gaudin[2]) und Moser[3]), dafs eine Silberplatte, die mit Chloriod und Bromiod behandelt worden war, bedeutend lichtempfindlicher sey als eine reine Iodsilberplatte d. h. schon nach viel kürzerer Belichtung im Hervorrufer ein Bild entwickle.

Schnaufs sagt (Dingler's Journ. S. 146): dafs Iodsalze den Lichteindruck sehr fest hielten und sich stark im Hervorrufer schwärzten, Bromsalz dagegen nur schwach.

1) *Journal of the Photographique Society May* 1861.
2) *Comptes rendues* 18. *Oct.* 1841.
3) Pogg. Ann. Bd. 46, S. 200. Moser sagt zehnmal empfindlicher.

Andere wollten eine gröfsere Empfindlichkeit des Bromsilbers für *grüne* Strahlen gefunden haben. (Hardwich, Manual S. 87, Barreswill und Davanne, *Chimie photographique Pag.* 413). Schrank fand (photograph. Archiv 1861, S. 61) experimentell beim Aufnehmen eines grünen Modells, dafs eine Collodionbromsilberschicht viel *weniger* empfindlich sey als eine Collodioniodsilberschicht, und dafs auch die Mischung von Iod- und Bromsilber eine geringere Empfindlichkeit als Iodsilber allein zeige.

In Betreff der *Mischung* von Brom- und Iodsilber äufsert Hardwich, dafs unter Umständen das AgBr als Zusatz zu Iodsilber die Empfindlichkeit vermindern könne, nämlich bei Anwendung eines schwachen Silberbades und von Pyrogallussäure-Entwickelung, dafs es dagegen nicht vermindernd wirke bei Anwendung eines starken Silberbades und Eisenentwicklers. Aufserdem sollen die Bilder klarer und frei von Flecken bleiben. (Hardwich, Manual S. 148.)

Sutton sagt, dafs Bromsalze die Empfindlichkeit vermehren, sobald keine organischen Salze in dem Entwickler vorhanden seyen, im andern Fall sie aber vermindern. (Photogr. Archiv 1861, S. 32.)

Auch Liesegang sagt (Photogr. Archiv 1861, S. 161) dafs die verschiedenen Resultate, die AgJ in Verbindung mit Ag Br ergeben haben, in der verschiedenen Natur des Entwicklers begründet seyen.

Mit Eisenvitriol entwickelt zeigt sich Bromiodsilber entschieden empfindlicher, mit Pyrogallussäure aber nicht, dann soll auch bei nicht ganz reinen Präparaten Bromiodsilber viel fehlerfreiere Bilder liefern, die Halbschatten deutlicher wiedergeben und die sogenannte Solarisation (ich komme später auf dieselbe zurück) verhindern (a. a. O.)

Aus diesen historischen Notizen geht hervor, dafs nur wenige Versuche mit *reinen* Silberhaloïdsalzen angestellt worden sind, namentlich in Betreff des AgBr und AgCl.

Ich unternahm nun eine Anzahl Versuche, um das Ver-

halten der reinen belichteten Silberhaloïdsalze gegen den Hervorrufer festzustellen.

Ich fertigte mir dazu eine Anzahl mit den genannten Substanzen getränkter Papierblätter, indem ich reines photographisches Rohpapier auf einer Lösung von 10 Th. Iodkalium in 100 Th. Wasser 2 Minuten schwimmen, dann abtropfen und trocknen liefs. Ebenso tränkte ich Papiere mit Bromkalium mittelst einer Lösung von 10 Th. Bromkalium in 100 HO, und endlich stellte ich in gleicher Weise ein Chlornatriumpapier her, mit Hülfe einer Lösung von 5 Th. NaCl in 100 Th. Wasser. (Obige Verhältnisse von KJ, KBr, NaCl entsprechen ungefähr den Aequivalenten.) Die so bereiteten Papiere wurden dann in der Nacht — bei mattem Gaslicht auf einer Lösung von 8 Th. $AgONO_5$ in 100 Th. Wasser 2 Minuten schwimmen gelassen, dann zum Abtropfen aufgehängt und endlich in eine grofse Schaale mit Wasser geworfen. Aus der ersten Schaale wanderte das Papier in eine zweite, dann in eine dritte u. s. w. bis das Waschwasser nicht mehr auf freies Silber reagirte. Dann wurden die Papiere zum Abtropfen aufgehängt und endlich mit Anwendung von Wärme und Fliefspapier getrocknet.

Zum Studium der Veränderung, die möglicher Weise das Papier bei dem Baden in Ag-Lösung erleiden konnte, wurde ein Stück rohes Papier derselben Behandlung mit Silberlösung unterworfen wie die oben genannten Papiere.

Das so erhaltene AgCl-Papier sah rein weifs, das AgBr Papier blafsgelb, das AgJ-Papier dunkelgelb, das Rohpapier weifs aus. Sie wurden alle in verschlossenen Pappkästen, die ihrerseits wieder in Holzkästen standen, im dunkeln Zimmer aufbewahrt. So hielten sie sich 3—4 Wochen, später verriethen sie durch leise Färbung, dafs dennoch eine Spur von Licht zu ihnen gedrungen war, die im Lauf von Wochen dieselbe Veränderung hervorgebracht hatte, wie starkes Licht in wenigen Sekunden.

Es wurden nun aus den Papieren kleine Streifen geschnitten, dieselben behufs der Prüfung ihres Verhaltens gegen das Licht in ein Buch geklemmt (im dunklen Zimmer),

dann an das Licht gebracht und in Intervallen von 1 oder mehreren Minuten oder Sekunden herausgezogen.

Nach Beendigung der Exposition wurden sie in das Dunkelzimmer zurückgebracht, dort mit Wasser angefeuchtet und mit dem Entwickler übergossen.

Der Entwickler bestand aus einer Auflösung von 1 Gr. Pyrogallussäure und 1 Gr. Citronensäure in 250 Th. Wasser. Es wurden zu 5 Cubikcent. desselben 4 Tropfen einer 5procentigen Höllensteinauflösung gesetzt und diese Mischung über die Papiere gegossen. (Eisenvitriol ist als Entwickler bei Papier nicht anwendbar.)

Die zugesetzte Citronensäure hat nur den Zweck, die Reduction der Silbersalze durch die Pyrogallussäure zu verlangsamen.

Mischt man reine Pyrogallussäure mit Silberauflösung, so entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag von körnig silvrigem Silber, vermischt mit einer schwarzen durch NH_3 ausziehbaren Substanz. Ein solcher jäh entstehender Niederschlag legt sich aber nicht allein an die belichteten, sondern auch an die *unbelichteten* Stellen. Anders ist es beim Zusatz der Säure, der Niederschlag ist dann heller d. h. reiner, er erscheint langsamer, legt sich zuerst an die belichteten Stellen und erst später, wenn die Zersetzung zu Ende geht, werden auch die nicht belichteten Stellen schwach gefärbt. Es ist jedoch leicht, den Entwickler *vor* diesem Zeitpunkte zu entfernen und so reine Resultate zu erhalten.

Ich liefs dann einen Wasserstrahl über die Papiere fließen, wusch sie aus, verglich sie im Lampenlicht mit Bezug auf ihre Färbung und fixirte sie mit $NaOS_2O^2$, wenn es mir nöthig erschien.

1stes Experiment. Es wurden ein Streifen AgCl-, ein Streifen AgBr-, ein Streifen AgJ-Papier und ein Streifen des in Höllenstein gebadeten und dann gewaschenen Rohpiers, alle halb bedeckt, eine Minute bei diffusem Tageslicht exponirt. Das AgJ-Papier wurde dadurch schwach grau; das AgBr-Papier blafsgrauviolett, das AgCl-Papier blafsviolett. Sämmtliche Papiere wurden mit dem Entwickler

(s. o.) übergossen, Die belichteten Stellen wurden alsbald dunkler, am schnellsten beim AgJ, später beim AgBr und AgCl. Die Färbung nahm allmählich zu und stellte alsdann beim AgJ ein tiefes Schwarzgrau, beim AgBr ein helleres Bräunlichgrau, beim AgCl eine blafsbraungelbe Nüance dar.

Das Rohpapier färbte sich zwar merklich, jedoch nur *sehr schwach* auf der belichteten Seite.

Läfst man Rohpapier *mehrere Minuten* an der Luft liegen, so färbt es sich bräunlich, ein Beweis, dafs es eine Spur Silber trotz des Waschens zurückgehalten hat.

2) Dasselbe Experiment wurde wiederholt, jedoch nur Pyrogallussäure *ohne Silberlösung* auf die Papiere gegossen, sie färbten sich dabei, selbst nach minutenlangem Wirken, *nicht*.

Aus diesen beiden Experimenten ist erwiesen:

1) dafs Pyrogallussäure allein belichtetes AgJ, AgBr und AgCl-Papier *nicht* verändert;
2) dafs die genannten Haloïdsalze durch das Licht die Eigenschaft erlangen in *statu nascenti* sich ausscheidendes körnig pulvriges Silber anzuziehen und festzuhalten;
3) dafs Papier, das in Silberlösung gebadet ist, selbst nach langem Waschen noch eine Spur Silber zurückhält, sich im Lichte bräunt und gegenüber dem Entwickler ähnlich verhält, wie belichtetes AgCl, AgBr und AgJ.

Ich suchte nun die Intensität der Färbung, die die genannten Papiere bei gleicher Belichtung im Hervorrufer erlangen, genauer zu vergleichen, fand jedoch bei wiederholten Experimenten, dafs die Resultate etwas ungleich ausfielen.

Bald merkte ich, dafs Ungleichheiten in der Präparation die Ursache waren. Um diese Zeit erschien die schöne Arbeit von Bunsen und Roscoe, (Photochemische Untersuchungen Pogg. Ann. Bd. 117, S. 529). Bunsen giebt darin an, dafs man, um ein *gleichmäfsig* lichtempfindliches

AgCl-Papier darzustellen, dasselbe vollständig in die Chlormetallauflösung eintauchen müsse.

Demzufolge stellte ich mir eine neue Reihe der Silberbaloidpapiere dar, indem ich sie *vollständig* in NaCl-, KJ- und KBr-Lösung, als auch später in die Silberlösung eintauchte, im übrigen aber genau ebenso behandelte, wie oben angegeben.

Die so erlangten Papiere gaben übereinstimmende Resultate.

Es wurden nun drei solcher Papiere mit hervorragenden Enden in ein Buch geklemmt, dieses in einen Pappkasten gelegt und an das diffuse Licht gebracht. Hier wurde der Kasten geöffnet und die Papiere in Intervallen von $\frac{1}{2}$ Minute herausgezogen, so wurde die Exposition 2 Minuten fortgesetzt, dann das Ganze in's dunkle Zimmer zurückgebracht.

Das AgJ zeigte sich blafsgrau, das AgBr blafsgrauviolett, das AgCl blafsviolett. Beim AgCl und AgBr war die Färbung um so tiefer, je länger die Belichtung gedauert. Beim AgJ zeigten sich die über eine Minute insolirten Stellen *nicht* tiefer gefärbt als die 1 Minute belichtete Stelle, diese jedoch etwas dunkler als die $\frac{1}{2}$ Minute exponirte. Mit dem Hervorrufer übergossen färbte sich das AgJ am schnellsten, später das AgBr, noch später das AgCl.

Anfangs zeigten sich Unterschiede in der Färbung der einzelnen verschieden lange belichteten Stellen, diese verwischten sich jedoch beim AgBr und AgJ sehr bald, sie färbten sich dann auf den länger als 1 Minute belichteten Stellen ziemlich gleichmäfsig, etwas schwächer dagegen auf den $\frac{1}{2}$ Minute exponirten Stellen. Das AgJ wurde tief schwarzgrau, das AgBr heller bräunlichgrau. Das AgCl-Papier färbte sich nur schwach braungelb und um so intensiver, je länger die Belichtungsdauer gewesen war.

Zu bemerken ist, dafs sich das AgCl und AgJ auch auf den *nicht* belichteten Stellen, das erstere schwachgelblich, das zweite schwach grau färbte, das AgBr blieb dagegen auf den *nicht* belichteten Stellen rein.

Aus diesem 5 Mal mit gleichem Resultat wiederholten Versuche geht hervor:

Von den drei Silbersalzen färbt sich nach der Exposition im Licht bei völlig gleichen Verhältnissen das Ag J im Entwickler am intensivsten, das Ag Cl am schwächsten.

Dieses Resultat ist jedenfalls merkwürdig. Gerade das Silbersalz, welches durch das Licht *allein* die intensivste Farben- und die intensivste chemische Veränderung erfährt, nämlich Ag Cl färbt sich im Entwickler am schwächsten, das Ag J dagegen, das im *Lichte* allein die schwächste *sichtbare* und gar *keine* wahrnehmbare chemische Veränderung erleidet, färbt sich im Entwickler am intensivsten.

Schon hieraus folgt, was auch die folgenden Untersuchungen, wie sich noch zeigen wird, bestätigen, dafs die durch das Licht bewirkte Veränderung, welche die genannten Körper befähigen Silbertheilchen anzuziehen, *nicht* parallel gehen mit den *chemischen* Veränderungen, also jedenfalls etwas *davon Verschiedenes* sind.

Ich mufs deshalb eine andere Wirkung des Sonnenlichts neben der chemischen annehmen. Diese Wirkung des Lichts, welche das Iodsilber und andere Körper befähigt, körnig pulvriges Silber anzuziehen und festzuhalten, nenne ich die *graphische Wirkung*.

Die Fähigkeit gewisser Körper *nach der* Belichtung körnig pulvriges Silber [1]) anzuziehen, nenne ich *photographische Empfindlichkeit*.

Die dunkle Färbung, die sie im Entwickler annehmen, *photographische Färbung*.

Diesen Begriffen gegenüber stelle ich die *chemische Wirkung* des Lichts, d. i. den durch das Licht gegebenen Anlafs zu chemischer Zersetzung oder Verbindung;

die *photochemische Empfindlichkeit* d. i. die Fähigkeit gewisser Verbindungen, sich im Sonnenlicht chemisch zu zersetzen;

die *photo-chemische Färbung* d. i. die Farbenveränderung, die sie dabei erleiden.

1) oder auch andere Körper, z. B. Quecksilbertheilchen, wie im Daguerreotypprocefs.

Demnach kann ich den oben erwähnten Satz auch so fassen: *Iodsilber ist photographisch am empfindlichsten, Chlorsilber am unempfindlichsten, Bromsilber steht in der Mitte.*

Ich gebe jetzt zur Beschreibung des *photographischen* Verhaltens der Silberhaloïde bei Gegenwart anderer Körper über.

Es liegen über diesen Einfluſs schon vielfache Erfahrungen vor. Man weiſs aus der photographischen Praxis, daſs Säuren die Empfindlichkeit der photographischen Platten vermindern, daſs nasse Platten mit adhärirender Silberlösung bedeutend empfindlicher sind als solche, bei denen die Silberlösung abgewaschen ist.

Die Wirkungen der genannten Körper auf die einzelnen Bestandtheile der photographischen Platten d. h. auf AgJ und AgBr *für sich allein* sind jedoch nur unvollständig untersucht worden. Ich unternahm deshalb die folgende Reihe von Experimenten.

1. Einfluſs des Wassers.

AgCl-, AgBr- und AgJ-Papier wurde zur Hälfte mit destillirtem Wasser benetzt, dann auf Fliefspapier abgestrichen und noch feucht 1 Minute exponirt, alsdann mit dem *Entwickler* übergossen. *Die feuchten und trocknen Stellen der einzelnen Papiere verhielten sich photographisch fast gleich.*

2. Einfluſs der Säuren.

Bei den früher beschriebenen Experimenten wurde ein Einfluſs der Säuren auf die *photochemische Färbung* des AgBr und AgJ nachgewiesen und auch gezeigt, daſs die genannten durch das Licht *gefärbten* Salze durch Säuren wieder hell oder zum Theil gebleicht werden.

Noch auffallender ist der Einfluſs der Säuren auf die photographischen Eigenschaften der genannten Salze.

AgBr- und AgJ-Papier wurden zum Theil mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. benetzt und 5 Minuten im diffu-

am Licht exponirt, dann im Dunkeln die Säure abgespritzt, die Papiere in ein grosses Gefäss mit Wasser geworfen und hierin 5 Minuten liegen gelassen, nachher entwickelt.

Schon *vor dem* Entwickeln bemerkt man die hellere Färbung der mit NO_5 benetzten Stellen, die auch nach dem Abwaschen blieb.

Im Entwickler färbten sich die mit NO_5 benetzten Stellen *gar nicht*, während die anderen tief schwarzgrau resp. braungrau wurden.

Dasselbe Experiment wurde mit verdünnter SO_3 und Essigsäure gemacht. Es fand sich, dafs die so benetzten Stellen sich im Hervorrufer schwächer färbten als die nicht benetzten. *Demnach vernichten oder schwächen Säuren die photographische Empfindlichkeit.*

Ebenso wie bei, wirken die Säuren auch *nach* der Exposition.

2 Streifen Ag Br- und Ag J-Papier wurden 1½ Minute belichtet, dann im Dunkeln theilweise mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. benetzt und 5 Minuten liegen gelassen, nachher mit Wasser gewaschen und hervorgerufen.

Die mit Säure benetzten Stellen verhielten sich *ganz indifferent, während* die übrigen tief dunkelten, *demnach zerstörte* Salpetersäure den Lichteindruck, den Ag Br und Ag J erlitten hatten. Dieses Verhalten zeigt wieder deutlich den Unterschied zwischen chemischer und graphischer Wirkung des Lichts; die erstere kann durch NO_5 nicht wieder aufgehoben werden, die letztere wird dadurch *vollständig vernichtet.*

Derselbe Versuch wurde mit verdünnter Schwefelsäure ($1\,SO_3\,5\,HO$) und Essigsäure gemacht. Hierbei färbten sich die mit Säure benetzten Stellen *später* und *schwächer* als die übrigen. Essigsäure wirkte etwas schwächer als SO_3.

Die hindernde Wirkung der Säuren äufsert sich demnach bei der photographischen Färbung in viel stärkerem Grade, als bei der photo-chemischen Färbung.

Auch Norris beobachtete die Zerstörung des Lichteindrucks durch Säuren beim Ag J (Hardwich, Manual S. 52).

Da ich oben festgestellt habe, dafs bei der Wirkung der Säuren auf Ag Br und Ag J keine Lösung von Silber erfolgt, so mufs ich schliefsen, dafs das ganze eine *bloße* Contactwirkung sey.

In den photographischen Prozessen wirkt die Säure jedoch noch in anderer Hinsicht, sie verzögert nämlich nicht nur die Wirkung des Lichts in der Camera, sondern auch die Reduction des Silbers durch den Hervorrufer, deshalb setzt man ja auch zu letzterem Säure, um die Reduction reguliren zu können. Diese Säure wird aber auch nach der Belichtung nachtheilig wirken, indem sie die durch das Licht bewirkte Veränderung zum Theil wieder aufhebt. Es ist deshalb räthlich den Zusatz von Säure auf ein Minimum zu beschränken.

3. Wirkung des Iodkaliums.

Oben habe ich nachgewiesen, dafs AgJ_β bei Gegenwart von KJ blafsgelb und lichtunempfindlich wird, ebenso: dafs die durch das Licht hervorgerufene graue *Färbung* des AgJ_β durch KJ wieder aufgehoben wird. Noch charakteristischer ist das Verhalten des KJ gegenüber den photographischen Eigenschaften. (Hier kann nur AgJ-Papier angewendet werden, da Ag Br und Ag Cl sich mit KJ sogleich umsetzen und AgJ liefern.) 2 AgJ-Papiere wurden mit frischer KJ-Lösung zum Theil befeuchtet und exponirt. Die befeuchteten Stellen blieben blafsgelb, während die übrigen sich elbgrau färbten.

Die Papiere wurden alsdann im Dunkeln mit Wasser ewaschen und entwickelt. Dabei blieben die mit KJ befeuchteten Stellen *völlig* farblos oder gelb, während die brigen sich tief grauschwarz färbten.

Ebenso wurden 2 Papiere *nach* der Exposition mit KJ-Lösung übergossen und 2 Minuten liegen gelassen, dann orgfältig abgespült. Die mit KJ befeuchteten Stellen sahen schon vor dem Entwickeln entschieden *blässer*, beim ntwickeln färbten sie sich fast gar nicht, erst spät bedeckten sie sich mit einem blafsgrauen Schleier, während die cht mit KJ befeuchteten Stellen intensiv dunkel wur-

den. Demnach wirkt *KJ sowohl während als auch nach der Belichtung zerstörend auf den Lichteindruck.*

Schnaufs' Resultate (Photogr. Archiv 1860, S. 115) scheinen dem letzten Satze zu widersprechen. Er fand, dafs eine *feuchte* photographische Platte *nach* der Exposition mit HO gewaschen, dann mit KJ-Lösung übergossen *und wieder* gewaschen, dennoch ein Bild entwickle. Dieser Umstand erklärt sich vielleicht daraus, dafs Schnaufs nicht mit reinem AgJ, sondern mit AgJ in Berührung mit salpetersaurem Silberoxyd experimentirte.

Wirkung des salpetersauren Silberoxyds.

In dem ersten Theile dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dafs unter $AgONO_5$-Lösung die Silberhaloïdsalze, namentlich AgBr und AgJ eine viel dunklere Farbe annehmen als für sich allein. In ähnlicher Weise befördert $AgONO_5$ auch die photographische Empfindlichkeit.

Es wurden zur Nachweisung dieser Wirkung AgCl-, AgBr-, AgJ- und Rohpapier stellenweise mit $AgONO_5$ (1 Salz, 10 HO) befeuchtet und (1 bis 5 Min.) exponirt. Hierbei beobachtet man schon eine tiefere Färbung der mit $AgONO_5$ benetzten Stellen. Sämmtliche Papiere wurden in Wasser geworfen und 8 Minuten darin gelassen, dann abgespült und entwickelt, *bei allen färbten sich die mit $AgONO_5$ benetzten Stellen schneller und intensiver als die anderen.*

Um nachzuweisen, welches der Papiere mit Höllensteinlösung am stärksten photographisch inducirt wird, wurden die genannten Papiere nach der Benetzung mit Höllenstein gleichzeitig an das Licht gebracht, und gleich lange ($\frac{1}{2}$—2 Minuten) exponirt, dann gewaschen und gleichzeitig entwickelt. Die in blofsem Sonnenlicht erlittene Färbung der mit $AgONO_5$ benetzten Stellen entsprach dem bereits früher Beobachteten. Am intensivsten war AgBr, am schwächsten das AgCl, noch schwächer das Rohpapier gefärbt (s. o.). Im Entwickler aber färbte sich AgJ am tiefsten und wurde grauschwarz, etwas weniger tief (nur braun-

schwärzlich das AgBr) noch schwächer das AgCl und am schwächsten das Rohpapier.

Demnach wird in Berührung mit $AgONO_5$ das AgJ am stärksten afficirt, schwächer das AgBr, noch schwächer das AgCl. Diese Körper verhalten sich also in Berührung mit $AgONO_5$ ganz ähnlich wie im reinen Zustande.

Man hat aus der gröfseren Empfindlichkeit des AgJ bei Gegenwart von $AgONO_5$ den Schlufs gezogen, dafs *reines* Iodsilber überhaupt unempfindlich sey und nur einer Spur salpetersauren Silberoxyds, die auch nach langem Waschen nicht entfernt werden könne, seine Empfindlichkeit verdanke.

Sutton[1]) hat namentlich diese Ansicht stark verfochten. Er geht von der Thatsache aus, dafs aus überschüssiger KJ-Lösung gefälltes AgJ unempfindlich sey. Er meint, dafs es ihm unwahrscheinlich dünke, dafs *eine Spur* zurückgehaltener KJ Ursache dieser Unempfindlichkeit seyn solle und dafs er deshalb annehmen müsse, AgJ sey an und für sich *nicht* im Licht zersetzbar, sondern befördere nur sehr energisch die Zersetzung anderer mit ihm in Berührung stehender zersetzbarer Silbersalze. Demnach giebt er ihm nur die Rolle einer blofsen Contactsubstanz.

Um nun die Empfindlichkeit des ausgewaschenen AgJ zu erklären, nimmt er eine Spur zurückgehaltenen $AgONO_5$ darin an, welches das allein lichtempfindliche bilden soll, dessen Empfindlichkeit nur durch die Gegenwart des AgJ befördert wird. Er begeht hier eine Inconsequenz. Er sträubt sich anzunehmen, dafs *eine Spur* KJ dem AgJ beigemischt von Wirkung seyn solle, schreibt aber gerade *der Spur* Silbersalz, die im Iodsilber zurückbleiben soll, eine wesentliche Wirkung zu. Er geht aber noch weiter. Um die Empfindlichkeit der Daguerreotypplatten zu erklären, bei deren Präparirung nur metallisches Silber und Iod- oder Bromioddämpfe, aber keine Silbersalze in Anwendung kommen, nimmt er an, es werde beim Putzen derselben auf der Oberfläche eine Spur Silberoxyd erzeugt und dieses bilde

[1]) Photogr. Archiv 1862, S. 188.

den eigentlich lichtempfindlichen Körper!? Er hat diese etwas gewagte Behauptung durch keinen experimentellen Beweis gestützt. Ich habe deshalb auch nicht nöthig, sie zu widerlegen. Ebenso erklärt er die von vielen Seiten behauptete gröfsere Empfindlichkeit, die mit Iodsilber gemischtes Bromsilber zeigt, aus der Contactwirkung, die Iodsilber auf alle durch das Licht zersetzbaren Silbersalze ausüben soll, und sagt sogar, dafs bei der Zersetzung derselben metallisches Silber frei werde. Dafs die letztere Annahme unrichtig ist, habe ich bereits oben nachgewiesen. Warum er das Freiwerden von metallischem Silber bei dem Belichtungsprozesse annimmt, ist mir nicht klar. Er sagt nicht, dafs es zur Entstehung des Bildes nothwendig sey, wie diefs ganz positiv Davanne behauptet hat (s. o.). Auch Schnaufs (a. a. O.) und Monckhoven (Photogr. Archiv 1862, S. 188) halten die Gegenwart einer Spur freien Nitrats im AgJ für nothwendig. Dafs das AgJ wirklich, selbst nach langem Auswaschen, eine Spur Silber zurück halte, war mir nicht unwahrscheinlich; dafs das Papier, welches den Träger des AgJ bildet, etwas $AgONO_5$ zurückhält, habe ich oben positiv nachgewiesen. Ich glaubte deshalb im Anfang ebenfalls an eine wesentliche Wirkung dieser $AgONO_5$-Spur.

Beim Belichten von Iodsilber in Berührung mit $AgONO_5$ wird Silber frei, wie ich gefunden habe. Diese freigewordenen Silbertheilchen ziehen, so vermuthe ich, Silber aus dem Entwickler an und bewirken so das Erscheinen des Bildes. Die günstige Wirkung des überschüssig vorhandenen $AgONO_5$ würde sich deshalb leicht aus der dadurch vermehrten Silberausscheidung erklären, die hindernde Wirkung der Säuren einfach aus der Erschwerung der Reduction, die Vernichtung der photographischen Eigenschaften des belichteten AgJ durch Säuren aus einer dadurch erfolgten Auflösung der vom Licht reducirten Silbertheilchen. Kurz der ganze Cyklus der hier besprochenen Erscheinungen würde sich aus dem eben entwickelten Gesichtspunkte leicht erklären lassen. Dennoch ist dieser Gesichtspunkt

nicht haltbar, indem er mit den folgenden Thatsachen in Widerspruch steht.

1) Er erklärt nicht das Hellgelbwerden des durch Licht grau gefärbten AgJ durch KJ und die damit verbundene Vernichtung der Empfindlichkeit, denn metallisches Silber wird selbst im fein zertheilten Zustande durch KJ nicht afficirt.

2) Auch die bleichende Wirkung, die NO_5 auf belichtetes AgBr und AgJ ausübt, und die damit verbundene Vernichtung der photographischen Wirkung kann nicht von einer Auflösung von, dem Iodsilber anhängenden, metallischen Silbertheilchen herrühren, denn die Salpetersäure reagirt nach der Wirkung nicht auf Silber.

3) Am überzeugendsten beweist jedoch der folgende Versuch, dafs eine Anwesenheit von $AgONO_5$ im AgJ nicht die Empfindlichkeit desselben bedingt.

Ich schnitt 2 Streifen AgJ-Papier und legte diese im instern in 5procentige Kochsalzlösung; hierin blieben sie ine Stunde. Die Farbe der Papiere änderte sich dabei icht im geringsten. Sie wurden nun ausgewaschen und in Vasser liegen gelassen, nachher mit einem nicht in Kochlz gebadeten, angefeuchteten AgJ-Papier gleichzeitig exnirt und gleichzeitig hervorgerufen.

Wenn wirklich eine Spur $AgONO_5$ in dem Iodsilber rhanden wäre, so mufste dieses offenbar durch Einwirng des Kochsalzes zerstört und in AgCl umgewandelt yn, und wenn die Gegenwart des $AgONO_5$ die Emindlichkeit des AgJ bedingte, so mufste diese in dem mit ochsalz behandelten Papiere entweder schwach oder gar ht vorhanden seyn. Im Entwickler schwärzten sich aber ide Papiere gleich schnell und das mit Kochsalz behandlte Papier sogar noch etwas intensiver als das reine.

Dieser mehrmals mit gleichem Resultat wiederholte Verch zeigt zur Genüge, dafs eine Spur $AgONO_5$ im Iodber nicht die Ursache seiner Empfindlichkeit ist. — Ich

komme nun schliefslich auf das Verhalten der Mischungen von Silberhaloïdsalzen. Die von anderen Forschern darüber veröffentlichten Daten sind bereits oben erwähnt. Meine eigenen Versuche betrafen:

das Verhalten der Mischungen von Iodsilber und Bromsilber.

Ich stellte oben fest, dafs AgBr für sich allein photographisch schwächer wirke als AgJ für sich allein; um nun zu prüfen, wie eine Mischung der Körper sich verhalte, mischte ich $\frac{2}{3}$ einer 10procentigen Iodkaliumlösung mit $\frac{1}{3}$ einer 10procentigen Bromkaliumlösung, präparirte darin Papiere und sensibilisirte sie ebenso, wie ich es bei Bereitung der reinen AgJ- und AgBr-Papiere angegeben habe. Streifen des so erhaltenen AgJ-AgBr-Papiers wurden nun gleichzeitig mit AgJ-Streifen exponirt und mit Pyrogallussäure hervorgerufen. Es ergab sich aus 8 übereinstimmenden Versuchen, dafs die AgJ-AgBr-Papiere sich schneller und etwas dunkler färbten, als die reinen AgJ-Papiere.

Ebenso wurde AgBr-AgJ-Papier in Berührung mit Silberlösung stärker afficirt als ebenfalls mit Silberlösung benetztes AgJ-Papier.

Diese Versuche liefern den Beweis, dafs eine Mischung von AgBr und AgJ lichtempfindlicher ist, als reines AgJ, selbst bei Anwendung von Pyrogallussäure-Entwickelung (entgegen der Annahme von Sutton und Liesegang s. o.).

Eine Erklärung dieses eigenthümlichen Einflusses vermag ich noch nicht zu geben. Mit Rücksicht darauf, dafs $AgONO_5$ die Empfindlichkeit befördert, dafs auch der in Kochsalz gebadete AgJ-Streifen, der eine Spur AgCl enthielt [gebildet aus der Einwirkung des Kochsalzes auf die im Papier zurückgehaltene Spur $AgONO_5$ (s. o.)] eine etwas gröfsere Empfindlichkeit (s. o.) zeigt, ebenso wie die Präparirung der Daguerreotypplatten mit Chloriod (Moser), und dafs endlich auch AgBr dem AgJ beigemischt, die Empfindlichkeit erhöht, vermuthe ich, *dafs alle durch das Licht*

chemisch zersetzbaren Silbersalze, dem AgJ beigemischt, im Stande sind die Empfindlichkeit desselben zu steigern.

Ich komme nun noch auf eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen zu sprechen, die schon seit längerer Zeit bei den Daguerreotypplatten und auch bei den photographischen Platten beobachtet worden sind, und unter dem Titel:

Phänomene der Solarisation

zusammengefafst werden.

Wenn man nach Moser (Pogg. Ann. Bd. 56, S. 217) eine iodirte Silberplatte kurze Zeit in der Camera belichtet und dann Quecksilberdämpfen aussetzt, so schlagen sich diese an den belichteten Stellen nieder und man erhält ein positives Bild, das in seinen Licht- und Schattenpartien dem Originale entspricht; läfst man die Platte jedoch längere Zeit in der Camera, so entsteht durch Quecksilberdämpfe ein negatives Bild, d. h. ein Bild, in dem die hellen Partien des Originals dunkel, die dunkeln hell erscheinen.

Die am stärksten belichteten Theile der Platte condensiren also in diesem Falle gar kein Quecksilber mehr.

»Wenn somit, sagt Moser (a. a. O.), Licht auf Iodsilber wirkt, so ertheilt es ihm im zunehmenden Verhältnifs die Modification Quecksilberdämpfe zu condensiren, wirkt es aber von einem gewissen Zeitpunkt ab weiter, so nimmt es ihm diese Modification wieder.«

Man hat diese seltsame Erscheinung mit dem Namen »Solarisation« bezeichnet, und in der praktischen Photographie auf Collodion Wahrnehmungen ähnlicher Art gemacht. Man hat beobachtet, dafs bis zu einem gewissen Punkt die Negativplatten sich der Lichtintensität proportional im Entwickler schwärzen, dafs aber zu stark belichtete Stellen der Platte keine tiefen Schwärzen im Entwickler erlangen, sondern gelbroth und durchsichtig bleiben.

Ich machte zur näheren Prüfung der angeführten merkwürdigen Erscheinungen folgende Versuche:

1. 2 Streifen AgJ-Papier wurden in ein Buch gestemmt, in das directe Sonnenlicht gelegt, nach 2 Stunden

etwas herausgezogen, ebenso nach 1 Stunde; endlich nach $\frac{1}{2}$ Minute das Ganze in das Dunkle gebracht; die nach einander herausgezogenen Stellen des Papiers waren demnach 3 Stunden, 1 Stunde und $\frac{1}{2}$ Minute exponirt. Im Hervorrufer färbte sich die $\frac{1}{2}$ Minute belichtete Stelle am dunkelsten, heller wurden die 1 Stunde, noch heller die 2 Stunden belichteten Theile. Demnach zeigte im directen Sonnenlicht sich bei diesem Experiment schon nach $\frac{1}{2}$ Minute das Maximum der photographischen Wirkung.

Dasselbe Experiment wurde gleichzeitig mit AgBr-Papier gemacht und auch hier constatirt, dafs schon bei $\frac{1}{2}$ Minute langer Belichtung das Maximum der photographischen Wirkung eintrat. Nun wurde die Expositionsdauer auf kurze Intervalle beschränkt. Ich liefs 2 sehr eben gehobelte Brettchen machen, beklebte diese mit Papier und brachte einen Falz um das eine an. Auf das untere horizontale Brettchen klebte ich mit Mundleim die zu untersuchenden Streifen von AgJ- und AgBr-Papier etc. neben einander, deckte das andere Brettchen darauf und brachte das Ganze so an das Licht. Hier wurde das obere Brettchen successive je $\frac{1}{2}$ Zoll seitwärts geschoben und dadurch die so freigelegten Theile der Papiere dem Licht ausgesetzt.

Ich klebte zunächst einen Streifen AgJ und einen Streifen AgBr-Papier parallel neben einander auf und rückte das deckende Brettchen am Licht (diffuses Licht des blauen Himmels den 10. April Morgens 10 Uhr) in Intervallen von 5, 5, 5, 2, 2, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Minute seitwärts.

Das Iodsilber färbte sich dabei grau, das Bromsilber blafs violett; die graue Färbung des ersteren nahm in den Intervallen $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 Minute zu, nachher aber blieb sie gleich, beim AgBr dagegen nahm die chemische Färbung proportional der Dauer der Lichtwirkung zu. Umgekehrt war es im Entwickler; hier färbte sich bei beiden Papieren die $\frac{1}{4}$ Minute belichtete Stelle am stärksten, alle übrigen um so schwächer, je länger sie belichtet worden waren. Man sieht aus diesem Experiment, dafs die chemische Färbung mit der photographischen nicht parallel geht, denn die erstere ist

der Belichtungsdauer proportional, während die letztere sich am intensivsten auf der die kürzeste Zeit belichteten Stelle zeigte.

Bei einem zweiten Versuche der Art, wo ich bei diffusem Licht des heiteren blauen Himmels in Intervallen von 15, 10, 5, 5, 2, 1 Sekunde exponirte, die nach und nach freigelegten Theile also 38, 23, 13, 8, 3, 1 Sekunde belichtet worden waren, fand ich, dafs die photographische Färbung von 1 — 13 Sekunden zunahm, in dem folgenden Intervall nahezu gleich blieb, dann wieder abnahm; diefs geschah sowohl beim Brom- als auch beim Iodsilber. Demnach tritt hier das Maximum der Wirkung zwischen 10 und 23 Sekunden ein. An demselben Tage machte ich in der Mittagszeit einen zweiten Versuch mit AgBr- und AgJ-Papier, wo das Maximum der Wirkung schon nach 10 Sekunden eintrat.

Bei der Exposition in einem etwas mäfsig erhellten Zimmer trat das Maximum erst in 1 Minute ein.

An einem anderen, ebenfalls heiteren Tage fand ich das Maximum der photographischen Färbung bei AgBr-, wie AgJ-Papier bei 10 Sekunden; von da bis 20 Sekunden blieb sich die Färbung ziemlich gleich, dann nahm sie wieder allmählich ab.

Bei einem späteren Versuche wurden die Streifen in Intervallen von 1, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{12}$ Minute freigelegt. Hier hat das Maximum der Färbung im zweiten Intervall (15 Sek. Exposition) ein, dann nahm sie allmählich ab.

An demselben Tage wurde Nachmittags ein Versuch angestellt in Intervallen von 2, 1, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{6}$ Minute. Das Maximum der photographischen Färbung trat in 40 Sekunden ein, blieb sich bis 50 ziemlich gleich, dann erfolgte allmähliches Abnehmen. Man ersieht aus diesen Experimenten wie die Zeit, innerhalb welcher das Maximum der Färbung eintritt, mit der Lichtstärke variirt.

Die Beurtheilung dieses Maximums hat übrigens seine Mifsen Schwierigkeiten. Das Auge ist wohl im Stande, bei diesen Färbungen geringe Intensitätsunterschiede wahrzu-

nehmen, aber nicht mehr bei intensiven (Bunsen). Eben daher darf man die Intervalle nicht zu klein nehmen. Ich versuchte deshalb die Papiere nur kurze Zeit im Hervorrufer zu lassen, bis sie eben schwach angelaufen waren. Auch das führte nicht zum Ziele, denn anfangs färbten sie sich gewöhnlich der Lichtdauer proportional, erst später traten die eben erwähnten Unterschiede in der Färbung hervor; dann störte auch die der Belichtung proportionale chemische Färbung, die das AgBr-Papier im Lichte angenommen hatte etwas, und möglicherweise influirt auch die Eigenschaft des Papiers, das sich ebenfalls im Hervorrufer etwas schwärzt und zwar um so intensiver, je stärker es belichtet worden ist[1]).

Soviel geht aber aus den angestellten Versuchen als ganz sicher hervor:

1) die graphische Wirkung des Lichts erreicht innerhalb einer gewissen mit der Lichtstärke variirenden Zeit schnell ein Maximum und nimmt dann allmählich wieder ab. Ich will den Punkt, in dem AgBr und AgJ den höchsten Grad der Fähigkeit erlangt haben, sich zu schwärzen, das *photographische Maximum* nennen.
2) Iodsilber und Bromsilber gehen in ihrem Verhalten zum Licht parallel, d. h. sie nehmen unter sonst gleichen Verhältnissen in denselben Zeitintervallen in ihren photographischen Eigenschaften zu gleicher Zeit zu oder ab. Daraus darf mit gröfster Wahrscheinlichkeit der Schlufs gezogen werden, dafs
3) das photographische Maximum von beiden unter sonst gleichen Umständen in derselben Zeit erreicht wird.

Dafs die graphische Wirkung rasch zunimmt und die Abnahme derselben viel langsamer erfolgt, als die Zunahme, ist ein grofses Glück für die photographische Praxis, denn oft haben bei der Aufnahme sehr verschieden stark beleuchteter Objecte die hellsten Stellen des Bildes das Maximum

1) Im Fixirbade verlieren alle diese Streifen etwas von ihrer Intensität, am meisten die AgBr-Papiere.

schon erreicht, ehe die dunkelsten nur zu wirken anfingen; bliebe hier nicht wenigstens innerhalb einer kurzen Zeit die Wirkung in der Nähe des Maximums sich gleich, so wäre es fast nicht möglich, die Licht und Schattenpartien wahr wiederzugeben.

In Bezug auf das AgCl habe ich nur einige Versuche gemacht. Es wurde ein AgCl-Streifen in Intervallen von 1, 1, 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ Minute dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; die einzelnen Stellen färbten sich dabei der Lichtdauer proportional violett. Im Hervorrufer nahm die Färbung anfangs ebenfalls der Lichtdauer proportional zu, bei längerer Wirkung jedoch färbte sich die $\frac{1}{4}$ Minute belichtete Stelle am intensivsten. Es wurden noch mehrere Versuche der Art mit gleichem Resultat gemacht; so dafs auch für AgCl das Phänomen der Solarisation festgestellt ist. Jedoch ist es hier, weil sich AgCl im Hervorrufer nur unbedeutend färbt und die im Sonnenlicht erlangte violette Färbung desselben sowohl, als auch die photographische Empfindlichkeit der Unterlage (des Papiers) hier wesentlich störend eintritt, nicht so schön zu bemerken, als beim AgBr und AgJ.

Es scheint jedoch, dafs auch hier das Maximum der graphischen Wirkung in nahezu derselben Zeit eintritt, als beim AgJ und AgBr. Genauere Versuche mit einem empfindlicheren Hervorrufer und unter Zuhülfenahme eines guten Photometers angestellt, müssen über diesen Punkt noch präcisere Auskunft geben. Soviel haben aber schon die oben angeführten Versuche gelehrt, dafs die Zeit, innerhalb welcher das photographische Maximum erreicht wird, abhängig ist von der Lichtstärke und ich halte mich zu der Vermuthung berechtigt, *dafs das Product aus Lichtintensität und Zeit in Bezug auf das photographische Maximum unveränderlich ist*, sowohl in Bezug auf AgJ als auch in Bezug auf AgBr (und wahrscheinlich auch auf AgCl). Von gröfstem Interesse ist das Phänomen der Solarisation für die Theorie der Photographie. Wie ich oben bereits gesagt habe, tritt die chemische Wirkung des Lichtes beim AgBr erst nach einigen Minuten für das Iodkaliumkleisterpapier

wahrnehmbar hervor. Ehe dieselbe aber nur wahrnehmbar wird, ist das photographische Maximum schon überschritten. Diefs ist der positivste Beweis, dafs die photochemische Wirkung von der photographischen wesentlich verschieden ist.

Eine Erklärung der Phänomene der Solarisation vermag ich nicht zu geben. Schnaufs meint, dafs bei längerer Wirkung des Lichts eine wirklich chemische Zersetzung des AgJ eingeleitet und dadurch die Eigenschaft desselben, Silbertheilchen anzuziehen, vernichtet würde. Ich habe jedoch nachgewiesen, dafs von einer chemischen Zersetzung des AgJ nicht die Rede seyn kann. Aber auch für AgBr würde diefs keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung der Thatsache seyn.

Sollte der oben von mir aufgestellte Satz seine Richtigkeit haben, dann kann ein Streifen AgJ- oder AgBr-Papier dazu dienen, jederzeit mittelst eines einfachen Versuchs die chemische Lichtstärke festzustellen.

Im Folgenden will ich die von mir erlangten Resultate übersichtlich zusammenstellen:

1. Das Licht ertheilt dem Iodsilber, Bromsilber und Chlorsilber die Fähigkeit *in statu nascenti* sich ausscheidende Silbertheilchen anzuziehen und festzuhalten.

2. Iodsilber erlangt diese Fähigkeit unter sonst gleichen Umständen im höchsten Grade, dann folgt Bromsilber, nachher Chlorsilber. Das belichtete AgJ färbt sich im Entwickler schwarzgrau, das AgBr braungrau, das AgCl blafs bräunlich gelb.

3. Diese Wirkung des Lichts steht in keiner Beziehung zu seiner chemischen, denn

a) sie zeigt sich gerade bei dem Salze (AgJ), welches keine wahrnehmbare chemische Veränderung erleidet, im Maximum; bei dem Salze aber, welches am stärksten chemisch zersetzt wird (AgCl) im Minimum.

b) bei dem chemisch zersetzbaren AgBr hat die graphische Wirkung des Lichts schon ein Maximum über-

schritten und vermindert sich, bevor die chemische Wirkung (für Iodpapier) wahrnehmbar ist.

Aufserdem geht beim Ag Cl und Ag Br die chemische Färbung mit der photographischen nicht parallel, denn die erstere nimmt noch fortwährend zu, während die letztere längst ein Maximum überschritten hat und abnimmt.

4. In $AgONO_5$ gebadetes und sorgfältig gewaschenes eines Papier hält eine Spur Silbersalz zurück, färbt sich m Lichte bräunlich und ist dann schwach photographisch mpfindlich, d. h. es färbt sich schwach im Entwickler.

5. Salpetersaures Silberoxyd befördert die photographische Empfindlichkeit von Ag Cl, Ag Br und Ag J. Das erhältnifs der photographischen Empfindlichkeit der drei alze bleibt dabei dasselbe, d. h. am empfindlichsten ist Ag J, n wenigsten empfindlich Ag Cl. (Die photochemische Empfindlichkeit, d. h. die Fähigkeit sich im Sonnenlicht zu hwärzen, ist in Berührung mit $AgONO_5$ beim Ag Br am öfsten, s. o.)

6. Feuchtigkeit hat bei den reinen Haloïdsalzen des lbers keinen merklichen Einfluſs auf die photographische npfindlichkeit.

7. Säuren vermindern oder vernichten, sowohl bei als ch nach der Belichtung, diese Empfindlichkeit beim Ag J d Ag Br; am energischsten wirkt Salpetersäure, am wächsten Essigsäure.

8. Iodkalium zerstört die photographische Empfindlicht des Ag J vollständig, sowohl bei als auch nach der lichtung.

9. Mischungen von Bromsilber und Iodsilber sind phoraphisch empfindlicher als reines Iodsilber für sich allein b: sie schwärzen sich bei sonst völlig gleichen Umstän- (gleiche Belichtungszeit, gleiche Entwickelungsart) im wickler intensiver als Iodsilber; ähnlich verhalten sich chungen von Chlor- und Iodsilber. (Ueberhaupt scheinen durch das Licht chemisch zersetzbaren Silbersalze, dem J beigemischt, die photographische Empfindlichkeit desen zu erhöhen.)

10. Die graphische Wirkung des Lichtes auf die Haloïdsalze des Silbers nimmt bei längerer Belichtung bis zu einem gewissen Zeitpunkt rasch zu, dann wieder langsam ab. (Solarisation.)

11. Diese Zu- und Abnahme erfolgt beim AgJ- und AgBr-Papier gleichzeitig; ich schliefse daraus, dafs bei beiden das Maximum der photographischen Wirkung zu gleicher Zeit eintritt.

12. Die Zeit, innerhalb welcher das Licht das Maximum seiner graphischen Wirkung ausübt, ist abhängig von der Lichtstärke. Je intensiver dieselbe, je kürzer die Zeit.

Ich halte es daher für höchst wahrscheinlich, dafs zur Erreichung des photographischen Maximums ein ganz bestimmtes, sich immer gleichbleibendes Product aus Lichtintensität und Zeit erforderlich ist.

Während der Abfassung dieser Arbeit ging mir im Aprilhefte des photographischen Archivs dieses Jahres der Bericht über eine Arbeit von Monckhoven »Theorie des photographischen Verfahrens« zu, aus der ich ersehe, dafs Monckhoven sich mit demselben Gegenstande wie ich beschäftigt hat. Es gereicht mir zur besonderen Freude, in der Arbeit eines auf photographischem Gebiete rühmlichst bekannten Forschers eine Bestätigung meiner oben angeführten Resultate wiederzufinden.

Monckhoven widerlegt die Behauptung von Davanne, dafs AgJ sich bei der Belichtung in Ag und J zersetze, (eine Ansicht, die Davanne neuerdings selbst fallen gelassen hat (s. o.) und vertheidigt die Ansicht, dafs AgJ im Sonnenlicht nur eine physikalische Veränderung erleide auf Grund der Solarisationserscheinungen (chemische Untersuchungen hat er in dieser Hinsicht nicht angestellt).

Ebenso schreibt er die Bilderzeugung mittelst Chlorsilber und Bromsilber oder mittelst Iodsilber in Berührung mit Silberlösung nur einer physikalischen Wirkung des Lichtes zu, ohne sich jedoch über die dabei stattfindenden

chemischen Veränderungen auszusprechen, und giebt auch an, dafs jeder dieser Körper die Eigenschaften des Solarisirens besitze. Speciellere Angaben darüber macht er aber nicht.

Ich hoffe in meinen oben beschriebenen Untersuchungen über viele von ihm unberührt gelassenen Punkte Aufklärung gegeben zu haben, obgleich ich wohl fühle, dafs auch meine Versuche noch unvollständig sind und das Thema noch nicht erschöpfen.

Für diesmal bin ich jedoch, um den Umfang dieser Arbeit nicht zu sehr auszudehnen, genöthigt, abzubrechen und die Veröffentlichung meiner übrigen Arbeiten auf eine spätere Zeit zu verschieben.

Berlin im April 1863.

I. *Ueber den Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichts;* von *Dr. Albr. Schrauf.*

(Schlufs von S. 480.)

§. 10. Geht man nach der Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials an die Beantwortung der in §. 8 angegebenen Fragen, so bildet von denselben *A*) die Grundlage für alle übrigen Forschungen. Sie lautete in der früheren Fassung folgendermafsen: »Sind die optischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen homolog von den Elementen der Grundstoffe gebildet, so dafs aus bekannten Endgliedern die Mittelglieder gefunden werden können?« Sie läfst sich durch einige Erwägungen beantworten.

Setzt man nämlich den Fall, dafs die Refractionsaequivalente der Glieder vollständig homolog gebildet wären, müfste $\mathfrak{M}$ jedes Mitgliedes (analog der chemischen Formel) von zwei in der Reihe gleichweit entfernt stehenden

Gliedern durch Summirung ableitbar seyn. Denn sind für beide Endglieder die Gesetze der Bildung von M aus $\mathfrak{M}$ der Grundstoffe ident mit denjenigen für die Mittelglieder, so ist nur in der Anzahl der auftretenden Aequivalente der Unterschied begründet und daher die Ableitung durch Summirung richtig.

Um nun über die Richtigkeit dieser Hypothese entscheiden zu können, führte ich mit Zugrundelegung derselben die Berechnung der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ durch. Im ersten Theile der Tafel V sind die Beobachtungen angegeben, im zweiten die $\mathfrak{M}$ der Mittelglieder berechnet durch Bildung der halben Summe zweier gleichweit entfernten (in Columne 6 angegeben) Glieder der Reihe.

Tabelle V.

	Formel	αg	M	$\mathfrak{M}$	VI	$\mathfrak{M}_r$	M_r
1	$C_2 H_2 O_4$	46	0,000904	0,041581			
2	$C_4 H_4 O_4$	60	1066	063960	1+3	0,063527	0,001059
3	$C_6 H_6 O_4$	74	1155	085470	2+4	087376	1180
4	$C_8 H_8 O_4$	88	1259	110792	2+6	109990	1250
5	$C_{10}H_{10}O_4$	102	1309	133518	2+8	134319	1317
9	$C_{12}H_{12}O_4$	116	1345	156020	2+10	158309	1364
7	$C_{14}H_{14}O_4$	130	1387	180310	4+10	182468	1399
8	$C_{16}H_{16}O_4$	144	—	—	5+11	204678	1421
9	$C_{18}H_{18}O_4$	158	1467	231786	4+14	230044	1453
10	$C_{20}H_{20}O_4$	172	—	—	6+14	252658	1467
11	$C_{22}H_{22}O_4$	186	1483	275838	8+14	276987	1488
12	$C_{24}H_{24}O_4$	200	—	—	10+14	300977	1505
13	$C_{26}H_{26}O_4$	214	—	—	12+14	325136	1519
14	$C_{28}H_{28}O_4$	228	1532	349296			

Die Resultate der Rechnung stimmen mit den Beobachtungen in Tafel V so vollständig, dafs die der Berechnung zu Grunde gelegte Annahme einer gleichen Bildungsweise aller Glieder richtig seyn mufs. Hierdurch ist die Frage *A*) erledigt und wir können, sie verallgemeinernd, den Satz aufstellen:

21) »Die optischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen besitzen eine homologe Bildungsweise.«

§. 11. Auf die Ergebnisse des vorigen Paragraphs gestützt, kann man sagen: alle Glieder einer Reihe sind be-

kannt, wenn Beobachtungen für das möglichst niedrige und möglichst höchste derselben vorliegen, da erstere aus diesen durch Interpolation allmählich ableitbar wären. Hierdurch wird man angewiesen, die Gränzglieder der Reihen als die eigentlichen Factoren zu betrachten, und sie könnten somit als secundäre Radicale der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Welche aber die wahren Gränzglieder der obigen Reihen sind, ergiebt sich durch Substitution von $s = 1$ und $n = \infty$ aus der Formel

$$C_{2n+s}H_{2n}O_p$$

nämlich $C_{2n+s}H_2O_p$ und $C_{2n}H_{2n}O_p$.

Vernachlässigt man nun noch in den Limiten, dafs für die ganze Reihe constante O_p und betrachtet nur die wirklich variabeln Kohlenwasserstoffe, so sind für die Reihen des §. 9 die Limiten für $n = 1$: C_2H_4, C_4H_2, C_6H_2, C_8H_2, $C_{10}H_2$ hingegen C_2H_2 für $n = \infty$ [1]).

Um nun diese gefundenen Limiten darzustellen, könnte man sie in folgender Weise schreiben

$$\left.\begin{matrix}(n=1) & C_{2+s}H_2 \\ (n=\infty) & (C_2 \quad H_2)\end{matrix}\right\} O_p.$$

Bedenkt man jetzt die Ableitung der Glieder jeder solchen Reihe aus den Limiten durch arithmetische Summirung, so erkennt man, dafs, da C_2H_2 die Limite für $n = \infty$ ist, die Glieder mit jedem wachsendem n um C_2H_2 zunehmen müssen. Die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_{2+s} & H_2 \\ n(C_2 & H_2)\end{matrix}\right\} O_p \quad \ldots \quad (F)$$

giebt daher nicht blofs die Limiten, sondern auch die vollständige Ableitung aller Glieder mit aufsteigenden n an. Die ursprüngliche Formel trennt sich daher in das primäre Radical $C_{2+s}H_2$, welches der Reihe ihren unterscheidenden Charakter verleiht, das Increment C_2H_2 und den constanten Factor O_p.

Diese Sätze der Bildungsweise haben für die indirecte Ableitung von $\mathfrak{M}$ aus secundären Radicalen ihre Geltung und geben zugleich letztere zu erkennen; denn wenn sich

[1]) Für C_nH_n kann in Folge des Satzes 4) C_2H_2 gesetzt werden.

dieselben vollständig bewähren, wird es nicht nöthig seyn bei der Berechnung von $\mathfrak{M}$ für jedes einzelne Glied auf die Grundstoffe recurriren zu müssen, sondern nur bei der der Limiten.

Bewahrheiten sich schliefslich dieselben für das Refractionsvermögen, so müssen sie, wegen der Concordanz der für $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ geltenden Gesetze, auch für das Dispersionsvermögen anwendbar und richtig seyn.

§. 12. Der im vorigen Paragraph durchgeführte Gedankengang, läfst sich aber dadurch prüfen, indem man bekannte Glieder solcher homologen Reihen in ihre Limitenfactoren zerlegt, und die $\mathfrak{M}$ derselben mit denen der direct aus den Grundstoffen berechneten vergleicht. Wendet man diefs Verfahren auf die Stoffe der Tafel IV an, so haben wir in derselben die Formeln vertreten.

I) $\left.\begin{matrix} C_2\ H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ II) $\left.\begin{matrix} C_2\ H_4 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

III) $\left.\begin{matrix} C_4\ H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$, $\left.\begin{matrix} C_4\ H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8$

IV) $\left.\begin{matrix} C_6\ H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\}$ V) $\left.\begin{matrix} C_8\ H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$

VI) $\left.\begin{matrix} C_{10} H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, $\left.\begin{matrix} C_{10} H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, $\left.\begin{matrix} C_{10} H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$.

Es ist somit zuerst das Increment C_2H_2 aus I abzuleiten und dessen Identität mit dem direct aus den Grundstoffen gerechneten darzulegen; hierauf können durch dessen allmähliche Subtraction aus den Gliedern der Reihen II bis VI auch die ursprünglichen Radicale II bis VI abgeleitet werden. Nach dieser Methode ist nun die nachfolgende Tafel VI construirt. Die Columne $\mathfrak{M}$ giebt die ursprünglich beobachtete Zahl an, wobei ich jedoch ausdrücklich bemerke, dafs um keinen Zweifel Raum zu geben, nur Messungen, welche die Dispersion vollständig berücksichtigten in Betracht gezogen wurden; C_2H_2 zeigt an, welches Multiplum des Increments in dem betreffenden Reihengliede enthalten und daher von $\mathfrak{M}$ abzuziehen ist. Subtrahirt man

erner das Refractionsaequivalent des constanten Factors O_p on letzterer Zahl, so gelangt man zu der in $\mathfrak{M}R$ angegeenen Zahl, welche das eigentliche Resultat der Rechnung nd zugleich das Refractionsaequivalent des primären Radials ist. Die Zahlen in $\mathfrak{M}R$ müssen sowohl unter sich von lied zu Glied übereinstimmen, als auch mit denen in Coumne $\mathfrak{M}$ angegebenen und aus den Grundstoffen direct erechneten Aequivalenten der Radicale. Mit dieser letztrwähnten Uebereinstimmung würde die in §. 11 gemachte ypothese ihren Beweis finden.

Tabelle VI.

Formel	$\mathfrak{M}$	$-C_2H_2$	$-O$	$\mathfrak{M}R$
$C_2\ H_2\ O_4$	0,041584	—	O_4	1(0,025936)
$C_4\ H_4\ O_4$	0,063960	—	O_4	2(0,024156)
$C_6\ H_6\ O_4$	0,085470	—	O_4	3(0,023411)
$C_8\ H_8\ O_4$	0,110792	—	O_4	4(0,023786)
$C_{10}\ H_{10}\ O_4$	0,133518	—	O_4	5(0,023574)
$(C_2\ H_2)^{\frac{4}{5}}$	0,023856			0,024172
$C_2\ H_4\ O_2$	0,039136	—	O_2	0,031312
$C_4\ H_6\ O_2$	0,062054	$(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O_2	0,030377
$C_8\ H_{10}O_2$	0,108854	$3(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O_2	0,029483
$C_{10}H_{12}O_2$	0,133325	$4(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O_2	0,030104
$(C_2\ H_4)^{\frac{4}{5}}$	0,030336			0,030319
$C_8\ H_6\ O_6$	0,109548	$2(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O_6	0,038072
$C_{24}H_{22}O_8$	0,309350	$10(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O_8	0,039574
$C_2\ C_2\ H_2$	0,051540	—	—	
$(C_2\ C_2\ H_2)^{\frac{4}{5}}$	0,041232			0,038874
$C_{20}H_{16}$	0,225352	$7(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	—	0,058416
$\left\{\begin{matrix} C_2\ C_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\}$	0,073260	—	—	
$\left(\begin{matrix} C_2\ C_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right)^{\frac{4}{5}}$	0,058618			0,058416
$C_{12}H_6\ O_2$	0,144290	$2(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O_2	0,088770
$C_{12}H_6$	0,131976	$2(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	—	0,084280
$\left\{\begin{matrix} (C)^{\frac{3}{2}} \\ C_2\ H_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right\}$	0,105840	—	—	
$\left(\begin{matrix} (C)^{\frac{3}{2}} \\ C_2\ C_2 \\ C_2\ H_2 \end{matrix}\right)^{\frac{4}{5}}$	0,084672			0,086525

Formel	$\mathfrak{M}$	$-C_2H_2$	$-O$	$\mathfrak{M}R$
$C_{14}H_6O_4$	0,168238	$2(C_2H_2)^{\frac{1}{5}}$	O_4	0,104894
$\left\{\begin{matrix}(C_2)^{\frac{1}{2}}(C)^{\frac{3}{2}}\\ C_2\ C_2\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right\}$	0,138420	—	—	
$\left(\begin{matrix}(C_2\ C_2)^{\frac{3}{2}}\\ C_2\ C_2\\ C_2\ H_2\end{matrix}\right)^{\frac{4}{5}}$	0,110736			0,104894

Vergleicht man nun die in Tafel VI zusammengestellten Zahlenreihen, so folgt aus der Uebereinstimmung der Werthe für $\mathfrak{M}$ der Radicale in $\mathfrak{M}R$ mit den aus den Grundstoffen direct gerechneten in $\mathfrak{M}$, dafs die Grundsätze der Ableitung, welche dieser Tafel zu Grunde liegen, fehlerfrei sind. Es ist also die Richtigkeit der im vorigen Paragraphen angegebenen Abhängigkeit von den Limiten und zugleich der Bildung der homologen Reihen bewiesen, und schliefslich auch die §. 8 gestellten Fragen *B. C.* beantwortet.

Die Uebereinstimmung der Zahlen von den Columnen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{M}R$ ist aber und namentlich so weit die Condensa- $m = \frac{4}{5}$ betrifft, noch von anderweitiger Wichtigkeit. Sie zeigt nämlich *a*) die Wahrheit des Gesetzes 11) da die Radicale mit der ihrem im freien homologen Zustande zukommenden Refractionscondensation in die Verbindungen eingetreten sind und *b*) die Wahrheit unserer Berechtigung, die untersuchten Reihen, deren primäre Radicale selbst eine homologe Reihe bilden, als ähnlich gebaut betrachten und daher den Satz 21) allgemein aufstellen zu können.

Wichtig und auffallend dürfte ferner die Berechnung des Refractionsaequivalent der höheren Kohlenwasserstoffe seyn. Die höheren Kohlenwasserstoffe bilden sich nämlich aus den nächst niederen Gliedern der Reihe durch allmähliche Aufnahme von C_2 oder den höheren Modificationen $(C_2)^r$ bis zum vollständigen Betrage der Substitution von C_2C_2 oder $(C_2C_2)^r$ für C_2H_2. Dafs diese hier angegebene Bildungsweise der Kohlenwasserstoffe richtig, zeigt auch die Tafel VII, in welcher, nach denselben Grundsätzen,

welche bei Tafel VI für die Refraction benutzt worden, die Berechnung des *Dispersions*aequivalents der Radicale durchgeführt ist.

Tabelle VII.

Formel	$\mathfrak{R}\lambda^2\varrho\,10^7$	$-C_2H^2$	$\begin{matrix}-O\\O=0{,}20\end{matrix}$	$\mathfrak{R}\lambda^2\varrho\,10^7 R$
$C_2\ H_2\ O_4$	3,88	—	O_4	1(3,08)
$C_4\ H_4\ O_4$	6,88	—	O_4	2(3,04)
$C_6\ H_6\ O_4$	9,66	—	O_4	3(2,95)
$C_8\ H_8\ O_4$	12,80	—	O_4	4(3,00)
$C_{10}H_{10}O_4$	16,34	—	O_4	5(3,11)
$C_{12}H_{12}O_4$	18,32	—	O_4	6(2,92)
$C_{14}H_{14}O_4$	22,50	—	O_4	7(3,10)
$(C_2\ H_2)^4_5$	3,10			3,03
$C_2\ H_4\ O_2$	5,72	—	O_2	5,32
$C_4\ H_6\ O_2$	8,64	$(C_2H_2)^4_5$	O_2	5,14
$C_6\ H_{10}O_2$	17,90	$3(C_2H_2)^4_5$	O_2	8,20?
$C_{10}H_{12}O_2$	19,37	$4(C_2H_2)^4_5$	O_2	6,57?
$(C_2\ H_4)^4_5$	5,20			5,23
$C_6\ H_6\ O_6$	11,25	$2(C_2H_2)^4_5$	O_6	3,85
$(C_2+C_2H_2)^4_5$	1,00 / 3,10 } 4,10			3,85
$C_{20}H_{16}$	34,34	$7(C_2H_2)^4_5$	—	12,64
$\left(\begin{matrix}C_2\ C_2\\C_2\ H_2\end{matrix}\right)^4_5$	9,60 / 3,10 } 12,70			12,64
$C_{12}H_6\ O_2$	34,91	$2(C_2H_2)^4_5$	O_2	28,31
$C_{12}H_6$	34,60	$2(C_2H_2)^4_5$	—	28,40
$\left(\begin{matrix}(C_2)^3_2\\C_2\ C_2\\C_2\ H_2\end{matrix}\right)^4_5$	16,20 / 9,60 / 3,10 } 28,90			28,36
$C_{14}H_6\ O_4$	53,54	$2(C_2H_2)^4_5$	O_4	46,54
$\left(\begin{matrix}(C_2\ C_2)^3_2\\C_2\ C_2\\C_2\ H_2\end{matrix}\right)^4_5$	32,40 / 9,60 / 3,10 } 45,10			46,54.

Die Zahlen der vorhergehenden Tafel sind vollständig nach der für Tafel VI angewendeten Methode berechnet, nur mufste, da die Dispersionsaequivalente der Grundstoffe C, H, O, unbekannt sind, noch hiefür eine indirecte Berechnung angewendet werden. Aus der Differenz der Zahlen der Reihe $C_nH_nO_4$ ergiebt sich nämlich (die Zahlen

sind wohl nur erste Annäherungen) dafs $\mathfrak{N}(O) = 0{,}20$; ferner da $\mathfrak{N}(C_2H_2)^{\frac{4}{3}} = 3{,}10$ und $\mathfrak{N}(C_2H_4)^{\frac{4}{3}} = 5{,}20$, dafs in den Verbindungen $(C_2H_2)^{\frac{4}{3}} : N(C)^{\frac{4}{3}} = 1{,}00$, $\mathfrak{N}(H)^{\frac{4}{3}} = 2{,}10$ sey. Mit Zugrundelegung dieser Zahlen ergiebt sich dann ferner dafs in der Verbindung $(C_2C_2)^{\frac{4}{3}} : \mathfrak{N}(C)^{\frac{4}{3}} = 4{,}80$; und in $[(C_2C_2)^{\frac{4}{3}}]^{\frac{4}{3}} : \mathfrak{N}[(C)^{\frac{4}{3}}]^{\frac{4}{3}} = 8{,}10$ gelten müsse.

Stellt man diese Zahlen zusammen, so erhalten wir für die homolog ternären Reihen die nöthigen Aequivalente

	$\mathfrak{N}(O)$	$= 0{,}20$
in $(C_2H_2)^{\frac{4}{3}}$	$\mathfrak{N}(H_2)$	$= 2{,}10$
»	$\mathfrak{N}(C_2)$	$= 1{,}00$
in $(C_2C_2)^{\frac{4}{3}}$	$\mathfrak{N}(C_2)$	$= 9{,}60$
in $[(C_2C_2)^{\frac{4}{3}}]^{\frac{4}{3}}$	$\mathfrak{N}(C_2)$	$= 16{,}20$

Zahlen welche überhaupt die ersten sind, welche für die Dispersion von Grundstoffen aufgestellt werden.

Betrachtet man nun die Uebereinstimmung in den Zahlen von Tafel VII, wobei jedoch nicht blofs auf die der Columnen $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{N}R$, sondern auch auf jene der gleichen Bildungsweise von $\mathfrak{N}$ und $\mathfrak{M}$ Rücksicht zu nehmen ist, so ergiebt sich:

a) Die Nothwendigkeit der Bildung des Dispersionsaequivalents, um zur Erkenntnifs eines Causalnexus gelangen zu können.

b) Die Bildung des Dispersionsaequivalents einer Verbindung durch Summirung der $\mathfrak{N}$ der Bestandtheile mit Berücksichtigung der Condensation (Satz 9)

c) Die Condensation der Dispersion ist nicht blofs abhängig von der Refractionscondensation, sondern auch von Aenderungen in den verbundenen, also sich störenden, Grundstoffen; da $\mathfrak{N}(C)$ für die Verbindungen C_2H_2 und C_2C_2 andere Werthe besitzt (Satz 18).

d) Die Dispersionsaequivalente der Glieder homologer Reihen sind homolog aus den $\mathfrak{N}$ der Grundstoffe gebildet; zugleich aber auch von secundären Bestandtheilen derselben ableitbar (Satz 21 und *F*).

Die Tafel VII liefert also aufser der Bestätigung der Bildung der Kohlenwasserstoffe, und den $\mathfrak{N}$ der Grund-

stoffe, eine Bestätigung aller sowohl im I. als II. Theile bisher angegebenen Theorien über die Dispersion; und in dieser Beziehung ist sie als eine nothwendige Ergänzung nöthig, da ein anderer directer Beweis dafür wegen Mangel an den nöthigen Beobachtungen bisher nicht zu geben ist.

§. 13. Nachdem im vorigen Paragraphen die Bildungsweise der homologen Reihen erörtert und bewiesen wurde, erübrigt es nur noch die hierdurch gewonnenen allgemeinen Grundsätze zusammenzufassen.

Es sind diefs:

21) »Die Refractions- und Dispersionsaequivalente der Glieder einer homologen Reihe besitzen eine homologe Bildungsweise.«

22) »$\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ der Mittelglieder sind von den Endgliedern abhängig und daher auch von den Limiten, welchen sich die Reihe für ab- oder zunehmende Stellenzahl nähert.«

23) »Das Refractions- oder Dispersionsaequivalent jedes Gliedes ist ableitbar aus M und $\mathfrak{N}$ von dem primären Radical (Limite der Variabeln der Reihe für $n = 1$), dem Multiplum des Increments (Limite für $n = \infty$) und dem constanten Factor.«

24) »Die Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe, deren höhere Glieder aus den niederen abgeleitet werden durch stufenmähliche Aufnahme von Kohlenstoff mit, proportional der Grösse desselben, steigenden Condensationen m und n, und zwar beginnend mit der Aufnahme von 2 Aequivalenten und endigend mit der Substitution von 4 Aequivalenten d. i. mit der Substitution einer binären Kohlenstoffgruppe $(C_2C_2)''$ für eine Kohlenwasserstoffgruppe C_2H_2 nach dem Schema

$$C_2H_2$$
$$C_2H_2,\ C_2$$
$$C_2H_2,\ C_2C_2,$$
$$C_2H_2,\ C_2C_2,\ (C_2)^{\frac{3}{2}}$$
$$C_2H_2,\ C_2C_2,\ (C_2)^{\frac{3}{2}}(C_2)^{\frac{3}{2}}.$$«

Aufser diesen blofs auf die Bildungsweise der homologen Reihen bezughabenden Sätzen, lassen sich auch einige gemein ableiten, wie diefs schon auf voriger Seite unter

a) *b*) *c*) *d*) geschah, welche aber mit schon frühern namentlich 9) und 18) zusammenfallen. Es erübrigt daher nur noch:

26) »Die in einer Verbindung auftretenden Aequivalente eines Grundstoffes können innerhalb der Verbindung als Summe von verschiedenen Molecularzuständen desselben vorhanden seyn, wobei dann die homologen Aggregatzustände Partialradicale bilden.« —

Hiemit ist nun die theoretische Betrachtung der den Vorwurf dieses Abschnittes bildenden Frage erschöpft und es erübrigt nur noch dieselbe praktisch zu verwerthen.

Alle bisher gewonnenen Sätze sind übrigens vollständig bewiesen und durch sie erlangen wir einige Kenntnifs der vielfach verwickelten optischen Molecularconstitution, welche uns bei der allgemeinen Berechnung der höher organisirten Verbindungen einige Anhaltpunkte gewähren wird. In dieser Beziehung ist auch dieser II. Theil ein integrirender nothwendiger Bestandtheil vorliegender Abhandlung, da diese den Zweck hat die Lehrsätze vorzubereiten und zu beweisen, auf welche basirt eine umfassende Untersuchung, betreffend alle beobachteten Verbindungen, durchgeführt werden kann.

§. 14. Die gewonnene Erkenntnifs des Causalnexus hat, unabhängig von aller theoretischen Würdigung, die wichtige practische Bedeutung, die Vorausberechnung optischer Constanten chemischer Verbindungen zu ermöglichen, ein vielfach versuchtes, bisher noch nicht gelöstes Problem.

Ich habe daher in nachfolgenden Tabellen die Berechnung des Refractions- und Dispersionsaequivalents der homologen ternären Reihen gegeben; die für $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ geltenden Zahlen sind nach den im vorigen Paragraphen angeführten Lehrsätzen abgeleitet, entstehen also durch Summation des primären Radicals der Reihe und des constanten Factors O_r (Columne I), mehr dem Multiplum des Increments C_2H_2 (Columne C_2H_2). Die der Rechnung zu Grunde gelegten Zahlen sind aus den frühern Tafeln und zwar $\mathfrak{M}$ aus II und VI, $\mathfrak{N}$ aus VII genommen.

Tabelle VIII.

Formel	ag	I	$(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}$	$\mathfrak{M}$	M
$C_2H_2O_4$	46	$(C_2H_2)^{\frac{1}{2}}+O_2$	0	0,039496	0,000858
$C_4H_4O_4$	60		1	0,063344	0,001056
$C_6H_6O_4$	74		2	0,087192	0,001179
$C_8H_8O_4$	88		3	0,111040	0,001261
$C_{10}H_{10}O_4$	102		4	0,134888	0,001322
$C_{12}H_{12}O_4$	116		5	0,158736	0,001368
$C_{14}H_{14}O_4$	130		6	0,182584	0,001405
$C_{16}H_{16}O_4$	144		7	0,206432	0,001434
$C_{18}H_{18}O_4$	158		8	0,230280	0,001456
$C_{20}H_{20}O_4$	172		9	0,254128	0,001477
$C_{22}H_{22}O_4$	186		10	0,277976	0,001499
$C_{24}H_{24}O_4$	200		11	0,301824	0,001509
$C_{26}H_{26}O_4$	214		12	0,325672	0,001521
$C_{28}H_{28}O_4$	228		13	0,349520	0,001533
$C_{30}H_{30}O_4$	242		14	0,373368	0,001543
$C_2H_4O_2$	32	$(C_2H_4)^{\frac{1}{2}}+O_2$	0	0,038160	0,001192
$C_4H_6O_2$	46		1	0,062008	0,001348
$C_6H_8O_2$	60		2	0,085853	0,001431
$C_8H_{10}O_2$	74		3	0,109704	0,001482
$C_{10}H_{12}O_2$	88		4	0,133552	0,001518
$C_{12}H_{14}O_2$	102		5	0,157400	0,001543
$C_{14}H_{16}O_2$	116		6	0,181248	0,001562
$C_{16}H_{18}O_2$	130		7	0,205096	0,001583
$C_{18}H_{20}O_2$	144		8	0,228944	0,001590
$C_{20}H_{22}O_2$	158		9	0,252792	0,001600
$C_{22}H_{24}O_2$	172		10	0,276640	0,001608
$C_{24}H_{26}O_2$	186		11	0,300488	0,001615
$C_{26}H_{28}O_2$	200		12	0,324336	0,001622
$C_{28}H_{30}O_2$	214		13	0,348184	0,001627
$C_4H_2O_2$	42	$(C_4H_2)^{\frac{1}{2}}+O_2$	0	0,049056	0,001120
$C_8H_6O_2$	70		2	0,096752	0,001382
$C_{12}H_{10}O_2$	98		4	0,144448	0,001474
$C_{16}H_{14}O_2$	126		6	0,192144	0,001525
$C_4H_2O_4$	58	$(C_4H_2)^{\frac{1}{2}}+O_4$	0	0,056880	0,000980
$C_8H_6O_4$	86		2	0,104576	0,001216
$C_{12}H_{10}O_4$	114		4	0,052272	0,001334
$C_{16}H_{14}O_4$	142		6	0,199968	0,001408
$C_4H_2O_6$	74	$(C_4H_2)^{\frac{1}{2}}+O_6$	0	0,064704	0,000874
$C_8H_6O_6$	102		2	0,112400	0,001102
$C_{12}H_{10}O_6$	130		4	0,160096	0,001231
$C_{16}H_{14}O_6$	158		6	0,207792	0,001315
$C_{20}H_{18}O_6$	186		8	0,255488	0,001374

Formel	ag	I	$(C_2H_2)^n$	M	M
$C_4H_2O_8$	90	$(C_4H_2)^n+O_8$	0	0,072528	0,000806
$C_6H_6O_8$	118		2	0,120224	0,001019
$C_{10}H_8O_8$	132		3	0,143972	0,001090
$C_{12}H_{10}O_8$	146		4	0,167920	0,001150
$C_{16}H_{14}O_8$	174		6	0,215616	0,001239
$C_{20}H_{18}O_8$	202		8	0,263312	0,001307
$C_{24}H_{22}O_8$	230		10	0,311008	0,001352
C_6H_2	38	$(C_6H_2)^n$	0	0,058618	0,001542
C_8H_4	52		1	0,082466	0,001586
$C_{12}H_8$	80		3	0,130162	0,001627
$C_{16}H_{12}$	108		5	0,177858	0,001645
$C_{20}H_{16}$	136		7	0,225554	0,001659
$C_{24}H_{20}$	164		9	0,273250	0,001666
$C_6H_2O_2$	54	$(C_6H_2)^n+O_2$	0	0,066442	0,001230
$C_{10}H_6O_2$	82		2	0,114138	0,001392
$C_{14}H_{10}O_2$	110		4	0,161834	0,001471
$C_{18}H_{14}O_2$	138		6	0,209530	0,001518
$C_{20}H_{16}O_2$	152		7	0,233378	0,001535
$C_{30}H_{26}O_2$	222		12	0,352618	0,001588
$C_6H_2O_4$	70	$(C_6H_2)^n+O_4$	0	0,074266	0,001061
$C_{10}H_6O_4$	98		2	0,121962	0,001244
$C_{12}H_8O_4$	112		3	0,145810	0,001302
$C_{16}H_{12}O_4$	140		5	0,193506	0,001382
$C_{24}H_{20}O_4$	196		9	0,288898	0,001474
$C_6H_2O_6$	86	$(C_6H_2)^n+O_6$	0	0,082090	0,000904
$C_{10}H_6O_6$	114		2	0,129786	0,001138
$C_{16}H_{12}O_6$	156		5	0,201330	0,001290
$C_{24}H_{20}H_6$	212		9	0,296722	0,001399
$C_6H_2O_8$	102	$(C_6H_2)^n+O_8$	0	0,089914	0,000881
$C_{10}H_6O_8$	130		2	0,137610	0,001051
$C_{16}H_{12}O_8$	172		5	0,209154	0,001216
$C_{24}H_{20}O_8$	228		9	0,304546	0,001336
$C_2H_2O_2$	66	$[(C_2)^nC_6H_2]^n+O_2$	0	0,092496	0,001401
$C_{10}H_4O_2$	80		1	0,116344	0,001454
$C_{12}H_6O_2$	94		2	0,140192	0,001491
$C_{14}H_8O_2$	108		3	0,164040	0,001519
$C_{16}H_{10}O_2$	122		4	0,187888	0,001540
$C_{20}H_{14}O_2$	150		6	0,235584	0,001570

Formel	αg	l	$(C_2H_2)^{\frac{4}{2}}$	$\mathfrak{M}$	M
$C_8H_2O_4$	82	$[(C_2)^{\frac{4}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{4}}+O_4$	0	0,100320	0,001223
$C_{10}H_4O_4$	96		1	0,124168	0,001293
$C_{12}H_6O_4$	110		2	0,148016	0,001345
$C_{16}H_{10}O_4$	138		4	0,195712	0,001411
$C_{20}H_{14}O_4$	166		6	0,243408	0,001466
$C_8H_2O_6$	98	$[(C_2)^{\frac{4}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{4}}+O_6$	0	0,108144	0,001103
$C_{12}H_6O_6$	126		2	0,155840	0,001237
$C_{16}H_{10}O_6$	154		4	0,203536	0,001321
$C_{20}H_{14}O_6$	182		6	0,251232	0,001380
$C_8H_2O_8$	114	$[(C_2)^{\frac{4}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{4}}+O_8$	0	0,115968	0,001017
$C_{12}H_6O_8$	142		2	0,163664	0,001152
$C_{16}H_{10}O_8$	170		4	0,211360	0,001243
$C_{20}H_{14}O_8$	198		6	0,259056	0,001308
$C_{24}H_{16}O_8$	226		8	0,306752	0,001357
$C_{28}H_{22}O_8$	254		10	0,354448	0,001395
$C_{10}H_2O_2$	78	$[(C_2)^{\frac{4}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{4}}+O_2$	0	0,118560	0,001520
$C_{14}H_6O_2$	106		2	0,166256	0,001568
$C_{18}H_{10}O_2$	134		4	0,213952	0,001595
$C_{20}H_{12}O_2$	148		5	0,237800	0,001607
$C_{22}H_{14}O_2$	162		6	0,261648	0,001615
$C_{10}H_2O_4$	94	$[(C_4)^{\frac{4}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{4}}+O_4$	0	0,126384	0,001344
$C_{14}H_6O_4$	122		2	0,174080	0,001427
$C_{16}H_8O_4$	136		3	0,197928	0,001455
$C_{18}H_{10}O_4$	150		4	0,221776	0,001478
$C_{20}H_{12}O_4$	164		5	0,245624	0,001498
$C_{22}H_{14}O_4$	178		6	0,269472	0,001514
$C_{24}H_{16}O_4$	192		7	0,293320	0,001527
$C_{10}H_2O_6$	110	$[(C_4)^{\frac{4}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{4}}+O_6$	0	0,134208	0,001220
$C_{12}H_4O_6$	124		1	0,158056	0,001274
$C_{16}H_8O_6$	152		3	0,205752	0,001353
$C_{20}H_{12}O_6$	180		5	0,253448	0,001408
$C_{24}H_{16}O_6$	208		7	0,301144	0,001448

Formel	αg	I	$(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	$\mathfrak{M}$	M
$C_{10}H_2O_3$	126	$[(C_4)^{\frac{3}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{5}}+O_3$	0	0,142082	0,001127
$C_{15}H_{10}O_3$	182		4	0,237424	0,001304
$C_{24}H_{16}O_3$	224		7	0,308966	0,001378
$C_{28}H_{20}O_3$	252		18	0,356664	0,001415

Während nun in vorstehender Tafel die Refractionsconstanten zahlreicher Verbindungen gegeben sind, folgen in der nächsten hingegen die auf die Dispersion Bezug habenden. Für letztere wurden nicht alle Glieder der Reihen berechnet, sondern nur die Gränzglieder aus Tafel VIII, da die Elemente der Rechnung noch nicht absolut sicher, sondern nur erst Annäherungen sind. Will man daher mittelst Tabelle IX die Dispersion eines Gliedes erfahren, so mufs dasselbe durch Interpolation, analog wie bei Tafel VIII ableiten, ein Verfahren, was bei der Kenntnifs von $\mathfrak{N}(C_2H_2)$ und $N(O)$ leicht ist. Ein weiterer Grund, warum ich im Gegensatz zur Dispersion die Refraction vieler Reihenglieder angebe, ist, weil durch letztere die Zahl A bestimmt wird, welche den beobachteten Brechungsexponenten so nahe liegt, dafs schon hiedurch auch ohne Rücksicht auf die Dispersion, die erste Näherung des Brechungsexponenten gegeben ist.

Tabelle IX.

Formel	αg	I	$(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	O	$\mathfrak{N}\lambda^2\varrho\,10^7$	$N\lambda^2\varrho\,10^7$
$C_2H_2O_2$	46	$(C_2H_2)^{\frac{4}{5}}$	0	4	3,90	0,085
$C_{30}H_{30}O_4$	242	»	14	4	47,30	0,195
$C_2H_4O_2$	32	$(C_2H_4)^{\frac{4}{5}}$	0	2	5,60	0,175
$C_{28}H_{30}O_2$	214	»	13	2	40,70	0,190
$C_4H_2O_2$	42	$(C_4H_2)^{\frac{4}{5}}$	0	2	4,50	0,107
$C_{24}H_{22}O_8$	230	»	10	8	36,70	0,157
$C_6H_2O_2$	54	$(C_6H_2)^{\frac{4}{5}}$	0	2	13,10	0,242
$C_{24}H_{20}O_8$	228	»	9	8	42,20	0,185
$C_8H_2O_2$	66	$[(C_2)^{\frac{3}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{5}}$	0	2	29,30	0,444
$C_{24}H_{18}O_8$	226	»	8	8	55,30	0,244
$C_{10}H_2O_2$	78	$[(C_4)^{\frac{3}{2}}C_6H_2]^{\frac{4}{5}}$	0	2	45,50	0,583
$C_{24}H_{16}O_8$	224	»	7	8	68,40	0,305

Die Zahlen der Tafel VIII und IX begründen nicht blofs, durch ihre Vergleichung mit Tafel IV, zum wiederholten Male die Richtigkeit der in dieser Abhandlung aufgestellten Theorie, sondern sind überhaupt die ersten optischen Constanten, welche für chemische Verbindungen im voraus berechnet wurden. Aus denselben ergiebt sich ferner mit Leichtigkeit der Brechungsexponent für jede beliebige Verbindung bei genau bestimmtem Dichtigkeitszustand derselben durch Anwendung der bekannten Formel:

$$\sqrt{773{,}48\, dM + 1} = A,$$

$$773{,}48^2\, d^2 N = \frac{B}{\lambda^2_\varrho},$$

$$\lambda^2_\varrho = 3\lambda^2_v.$$

Als Beispiel möge hiefür die nachfolgende Berechnung Platz finden.

Kreosot; $C_{12}H_8O_2$; $\alpha g = 94$; $D = 1{,}065$;
$\mathfrak{M} = 0{,}140192$; $M = 0{,}001491$
$\mathfrak{N}(C_8H_2O_2 + C_4H_4) = 35{,}50$ $N\lambda^2_\varrho 10^7 = 0{,}377$
$A = 1{,}4928$ $B\lambda^{-2}_\varrho = 0{,}0256$
$B\lambda^{-2}_v = 0{,}0769$

Rechnung:	$\mu_{roth} = 1{,}5184$	$\mu_{viol.} = 1{,}5696$
Beobacht.:	$= 1{,}5321$	$= 1{,}5823.$

Die erlangte Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist mehr als genügend, wenn man die für Beobachtungen flüchtiger Stoffe so sehr in Betracht zu ziehenden Abweichungen in Dichte und Reinheit des Materials berücksichtigt. Hiedurch wäre also zum ersten Male das Problem gelöst, aus den Constanten der Grundstoffe, die Brechungsexponenten einer beliebigen Verbindung zu berechnen.

§. 15. Den Schlufs dieser Untersuchung könnte der Versuch bilden aus den Zahlen von (VIII) und (IX) die wirklichen Brechungsexponenten abzuleiten. Da jedoch die für die Dispersion geltenden Data nicht dieselbe Sicherheit wie M besitzen, so zog ich es vor nur A, d. h. den Refractionscoëfficienten, zu berechnen, welcher ohnehin mit μ_ϱ nahe zusammenfällt. Ich benutze hiezu Dichtigkeitsanga-

ben, welche sich auf $t = 15°$ ungefähr beziehen, um hiedurch die Rechnungsresultate möglichst mit den gewöhnlich bei mittlerer Temperatur vorgenommenen optischen Messungen conform zu machen; denn es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs die bei flüchtigen Körpern so leicht vorkommenden Dichtigkeitsvariationen von bedeutendem Einflusse auf die Ergebnisse der Beobachtung sind.

Es folgen also in nachfolgender Tabelle die im voraus berechneten Refractionscoëfficienten einiger chemischer Verbindungen aus den oben betrachteten homologen Reihen.

Tabelle X.

Formel		*D*	*M*	*A*
$C_2 H_4 O_4$	Ameisensäure	1,223	0,000858	1,346
$C_4 H_4 O_4$	Essigsäure	1,063	0,001056	1,368
$C_4 H_4 O_4$	Ameisensaures Methyl	0,998	0,001056	1,347
$C_6 H_6 O_4$	Essigsaures Methyl	0,919	0,001179	1,356
$C_6 H_6 O_4$	Ameisensaures Aethyl	0,925	0,001179	1,358
$C_6 H_6 O_4$	Propionsäure	1,010	0,001179	1,383
$C_8 H_8 O_4$	Essigsaures Aethyl	0,892	0,001261	1,368
$C_8 H_8 O_4$	Buttersäure	0,963	0,001261	1,392
$C_{10} H_{10} O_4$	Valeriansäure	0,935	0,001322	1,399
$C_{10} H_{10} O_4$	Propionsaures Aethyl	0,923	0,001322	1,393
$C_{10} H_{10} O_4$	Buttersaures Methyl	0,904	0,001322	1,388
$C_{12} H_{12} O_4$	Ameisensaures Amyl	0,884	0,001368	1,391
$C_{12} H_{12} O_4$	Essigsaures Butyl	0,884	0,001368	1,391
$C_{12} H_{12} O_4$	Buttersaures Aethyl	0,901	0,001368	1,397
$C_{12} H_{12} O_4$	Capronsäure	0,922	0,001368	1,404
$C_{14} H_{14} O_4$	Oenanthylsäure	0,915	0,001405	1,412
$C_{14} H_{14} O_4$	Essigsaures Amyl	0,863	0,001405	1,392
$C_{16} H_{16} O_4$	Caprylsäure	0,990	0,001434	1,448
$C_{20} H_{20} O_4$	Valeriansaures Amyl	0,879	0,001477	1,416
$C_{28} H_{28} O_4$	Laurinsaures Aethyl	0,860	0,001533	1,421
$C_{12} H_{12} O_{12}$	Milchsäure	1,215	0,001055	1,413
$C_2 H_4 O_2$	Methylalkohol	0,814	0,001192	1,324
$C_4 H_6 O_2$	Aethylalkohol	0,799	0,001348	1,354
$C_8 H_{10} O_2$	Aethylaether	0,713	0,001482	1,347
$C_8 H_{10} O_2$	Butylalkohol	0,803	0,001482	1,386
$C_{10} H_{12} O_2$	Amylalkohol	0,814	0,001518	1,398
$C_{12} H_{14} O_2$	Butylaethyloxyd	0,750	0,001543	1,377
$C_{12} H_{14} O_2$	Diaethylglycol	0,799	0,001543	1,397
$C_{16} H_{18} O_2$	Caprylalkohol	0,823	0,001583	1,416
$C_{20} H_{22} O_2$	Amylaether	0,799	0,001600	1,410

Formel		D	M	A
$C_4 H_4 O_2$	Aldehyd	0,790	0,001261	1,330
$C_6 H_6 O_2$	Aceton	0,792	0,001368	1,354
$C_6 H_6 O_2$	Propionylhydrür	0,790	0,001368	1,353
$C_8 H_8 O_2$	Butyral	0,800	0,001434	1,373
$C_{10} H_{10} O_2$	Methylbutyral	0,827	0,001477	1,395
$C_{10} H_{10} O_2$	Valeral	0,800	0,001477	1,384
$C_{12} H_{12} O_2$	Butyralaethyl	0,833	0,001509	1,404
$C_8 H_6 O_6$	Essigsäure Anhydrid	1,073	0,001102	1,383
$C_{16} H_{14} O_6$	Buttersäure Anhydrid	0,978	0,001315	1,412
$C_{20} H_{18} O_6$	Valeriansäure Anhydrid	0,934	0,001374	1,411
$C_{10} H_8 O_8$	Oxals. Aethylmethyl	1,127	0,001090	1,396
$C_{12} H_{10} O_8$	Oxalsaures Aethyl	1,086	0,001150	1,402
$C_{12} H_{10} O_8$	Zweif. essigs. Glycol	1,128	0,001150	1,415
$C_{16} H_{14} O_8$	Bernsteins. Aethyl	1,036	0,001239	1,412
$C_{20} H_{18} O_8$	Zweif. butters. Glycol	1,024	0,001307	1,427
$C_{12} H_8 O_2$	Parasorbinsäure	1,068	0,001302	1,444
$C_{14} H_8 O_2$	Benzalalkohol	1,060	0,001519	1,498
$C_{14} H_8 O_2$	Phenylsaur. Methyl	0,991	0,001519	1,471
$C_{10} H_4 O_4$	Furfurol	1,100	0,001293	1,446
$C_{14} H_6 O_2$	Benzoilhydrür	1,043	0,001568	1,504
$C_{20} H_{12} O_2$	Cuminol	0,983	0,001607	1,490
$C_{14} H_6 O_4$	Salicylhydrür	1,173	0,001427	1,515
$C_{16} H_8 O_4$	Benzoësaures Methyl	1,100	0,001445	1,493
$C_{18} H_{20} O_4$	Benzoësaures Aethyl	1,060	0,001478	1,487
$C_{20} H_{12} O_4$	Nelkensäure	1,068	0,001498	1,496
$C_{24} H_{16} O_4$	Benzoësaures Amyl	1,003	0,001527	1,478
$C_{16} H_8 O_6$	Salicylsaures Methyl	1,180	0,001353	1,491

Mit dieser Berechnung der Brechungsexponenten ist der Vorwurf, welcher diesem Theile zu Grunde liegt erschöpft. Wir haben die Bildungsweise der homologen Reihen untersucht, Gesetze sowohl für dieselben, als auch für Verbindungen im Allgemeinen aufgefunden, durch dieselben geleitet, endlich das Problem gelöst aus den optischen Eigenschaften der Grundstoffe die der Verbindungen abzuleiten. Weitere Untersuchungen werden die vielfachen Lücken noch ergänzen und die bisjetzt gefundenen Relationen zur absoluten Richtigkeit bringen.

---

§. 16. Während in einer früheren Abhandlung die Refraction und Dispersion in ihrem innigen Zusammenhange

mit der Dichte dargestellt wurden, folgt nun aus vorliegender Untersuchung auch jener mit der chemischen Zusammensetzung. Durch beides ist wohl zur Genüge dargethan, dafs zwischen den Eigenschaften der Materie und der, bisher blofs vom Standpunkt der Aetherhypothese betrachteten Fortpflanzung der Lichtwellen ein innigerer Causalnexus besteht, als vielfach angenommen wird. Wohl war es noch nicht möglich, alle Verhältnisse aufzuklären und zu den allgemeinsten Gesetzen vorzudringen, denn diefs wird nicht nur durch den vollständigen Mangel aller theoretischen Vorarbeiten auf diesem Gebiete, sondern auch durch das Fehlen vieler, oftmals sehr nöthigen, optischen Beobachtungen gehindert. Um also sowohl die bisher gewonnenen Sätze anwenden und vielleicht auch verallgemeinern zu können, soll der Gegenstand meiner nächsten Untersuchungen einerseits die Ermittelung der optischen Constanten $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ der Grundstoffe, anderseits die Erforschung aller auf die moleculare Refraction- und Dispersionscondensation Bezug habenden Fälle seyn.

Schliefslich stelle ich die gewonnenen Lehrsätze im Nachfolgenden zusammen.

1) Das Brechungsvermögen isomerer und polymerer Körper ist für jede Gruppe derselben ident.

2) Das Brechungsvermögen zeigt sich nur von der synthetischen, nicht aber von der chemisch-theoretischen Formel abhängig.

3) Secundäre Bestandtheile müssen im Falle ihres Vorhandenseyns für isomere Körper gleich seyn und können daher nicht mit den theoretisch postulirten Zusammenfallen.

4) Das Product aus dem Refractions- oder Dispersionsvermögen, dem Aequivalentgewicht und der Zahl der Aequivalente eines Stoffes ist das Refractions- oder Dispersionsaequivalent desselben.

5) Das Refractions oder Dispersionsaequivalent einer Verbindung ist das Product der arithmetischen Summe von den unbestimmten Multiplis der $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ der Radicale in einen

unbestimmten Factor aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgeschlossen; unter der Form:

$$\mathfrak{M}[\mathfrak{N}](a\,b\,c\,d\ldots) = m\{m_1\mathfrak{M}[\mathfrak{N}](a) + m_2\mathfrak{M}[\mathfrak{N}](b) + \ldots\}$$

6) Die in Gleichung (5) auftretenden unbestimmten Factoren des Refractions- oder Dispersionsaequivalents aus der Reihe der natürlichen Zahlen, die Einheit nicht ausgenommen, sind als die Indices der Refractions (m)- oder Dispersions (n)-Condensation zu betrachten.

7) Die Radicale treten mit jener Refraction- oder Dispersions-Condensation in eine Verbindung ein, welche ihnen entweder im freien Zustande, oder in einer analogen Verbindung bei einem gleichen Molecularzustand zukommt.

8) Der Condensationsindex nähert sich im Verhältnifs zur Vergröfserung der Permanenz des Molecularzustandes der Einheit.

9) Der reciproke Werth des Refractionsvermögens ist gleich dem doppelten Producte aus der Anzahl der in Bewegung gesetzten Molecüle in den Unterschied der während der Fortpflanzung des Lichts wirkenden und verzögernden Kräfte.

10) Der Index m der Refractionscondensation ist eine, bei wechselnden Aggregatzuständen, von den Aenderungen der Anzahl der Atome und der verzögernden Kräfte abhängige Zahl.

11) Das Dispersionsvermögen ist abhängig von der Gröfse, Distanz und Masse der sich gegenseitig störenden Molecüle.

12) Der Index n der Dispersionscondensation zerfällt in die Summe zweier, wobei n_1 die Condensation anzeigt, welche in einem Radicale durch Aenderungen in der Gröfse und Distanz der Molecüle bewirkt wird, weshalb $n_1 = \varphi(m)$; n_2 hingegen jene, welche das Hinzutreten eines zweiten Radicals, also Aenderungen der sich störenden Massen, erzeugt.

13) Besitzt ein Stoff mehrere Aggregatzustände, so ist jeder nachfolgende von dem vorhergehenden durch eine,

für die specielle chemische Verbindung gleichbleibende Molecularänderung und Condensation ableitbar; $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ des primären Zustandes mit $m = 1$ berechenbar.

14) Die Refractions und Dispersionsaequivalente der Glieder einer homologen Reihe besitzen eine homologe Bildungsweise.

15) Das Refractions- oder Dispersionsaequivalent jedes Gliedes einer homologen Reihe ist ableitbar durch Summirung von $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ des primären Radicals, (Limite der Variabeln der Reihe für $n = 1$) dem des Multiplum des Increments (Limite für $n = \infty$) und des constanten Factors.

16) Die in einer Verbindung auftretenden Aequivalente eines Grundstoffes können innerhalb der Verbindung als Summe verschiedener Molecularzustände desselben vorhanden seyn, wobei dann, wie dieſs namentlich bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, die homologen Aggregatzustände Partialradicale bilden.

Dieſs sind die Hauptsätze der vorliegenden Abhandlung welche durch nachfolgende Untersuchungen verallgemeinert und, wenn nöthig, berichtigt werden sollen.

III. *Ueber ein neues Metalloxyd;* *von J. F. Bahr.*

(*Oefversigt af K. Vetensk. Acad. Förhandl.* 1862, *p.* 415.)

Vor längerer Zeit erhielt ich von einem Arbeiter in einem Steinbruch auf Rönsholm, einem Eilande ganz nahe bei Resareoe, in den Scheeren von Stockholm, eine Mineralstufe, die ich bei erster flüchtiger Ansicht für Orthit hielt. Die Stufe war besonders groſs und schön, aber ohne daransitzendes Muttergestein, welches der Mann aus Unverstand fortgeschlagen hatte, und wobei ohne Zweifel auch ein ansehnliches Stück des Minerals verloren ging. Da die

mir überlassene Stufe verschiedene braune Partien von ungleicher Färbung hatte, die ich als herrührend von partieller Verwitterung ansah, so war ich genöthigt dieselbe zu erhalten, weil es gestattete, die verschiedenen Stadien des Verwitterungsprocesses des Orthits an derselben Stufe zu studiren.

Das Mineral war braunschwarz glänzend, in dünnen Splittern mit gelbbrauner Farbe durchscheinend; der Bruch bald schalig, bald splittrig; undeutliche Anzeigen von Blätterdurchgängen; gelbbraunes Pulver, welches bei grofser Feinheit ins Gelbe spielte.

Ein qualitativer Versuch mit einem kleinen Theil desselben zeigte, dafs es enthielt: Kieselerde, Thonerde, Yttererde, Eisenoxyd, Cer, Didym, Kalk, Mangan, Kalkerde und Alkali. Beryllerde konnte ich nicht finden; eben so wenig konnte ich später bei Verarbeitung gröfserer Mengen einer Varietät desselben Minerals, von welcher ich weiterhin reden werde, die Gegenwart von Lanthan nachweisen. Ueberdiefs enthielt das Mineral eine Spur von Uran, eine problematische Thorerde und eine Tantalsäure.

Neben den genannten Stoffen fand ich noch einen anderen, welchen ich auf Grund des Verhaltens seiner schwefelsauren Verbindung zuerst für Thorerde hielt. Diefs war aber ein Irrthum; der Stoff bestand aus dem unreinen schwefelsauren Salze eines bisher unbekannten, neuen Metalloxyds.

Ich erlaube mir, hier vorzulegen, was mir bisher über dasselbe bekannt geworden. Es ist nicht viel, und ich würde beim gegenwärtigen unvollständigen Zustand der Untersuchung mich nicht veranlafst gefunden haben, davon etwas zu veröffentlichen, wenn ich nicht voraussähe, dafs ich wahrscheinlich in längerer Zeit keine Gelegenheit haben werde, die Arbeit wieder aufzunehmen und nach Kräften zu vollenden.

Die Ausziehung des neuen Oxyds aus dem Minerale, welches davon nur unbedeutend enthält, anscheinend höchstens 1 Procent, — weshalb davon eine beträchtlichere

Menge in Arbeit genommen werden mufste, um hinreichendes Material zu einer Untersuchung zu erhalten, — habe ich, so weit meine Erfahrung bis jetzt reicht, am besten auf folgende Weise zu bewerkstelligen gefunden.

Das Mineral, welches sich nicht recht wohl mit Salpetersäure aufschliefsen läfst, wird mit Salzsäure zerlegt, und, nachdem der Ueberschufs von dieser durch Abdunsten gröfstentheils entfernt worden, Alles sogleich mit kohlensaurem Natron gefällt, in so geringem Ueberschufs wie möglich. Der Niederschlag wird durch Filtriren abgesondert. Das Filtrat ist gelb von Uran, wenn der Ueberschufs des kohlensauren Natrons etwas grofs war. Die erhaltene Masse in dem Zustand, den sie besitzt, auszuwaschen, würde äufserst beschwerlich und langwierig seyn. Man thut daher am besten, sie zu trocknen, zu pulvern und mit heifsem Wasser auszuwaschen.

Sie wird nun in Salpetersäure gelöst und nach dem Abdunsten sehr lange auf einem heifsen Sandbade erhalten, so lange sich an einem mit Ammoniak befeuchteten Glasstab weifse Dämpfe entwickeln. Hierauf wird die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxyd digerirt, so lange sich Ammoniak entwickelt, dann mit Wasser behandelt und filtrirt. Hat man die Masse nicht hinreichend lange auf dem Sandbade gehalten, so dafs die schwächeren Basen der salpetersauren Salze nicht hinlänglich zersetzt wurden, so erhält man eine trübe, von Eisen gefärbte Lösung, welche nicht durchs Filtrum gehen will. Diesem hilft man indefs leicht ab durch Zusatz von schwefelsaurem Kali und Erwärmen. Der Zweck hierbei war: Yttererde, Didym, einen Antheil Ceroxydul, Kalk usw. auszuziehen.

Die rückständige Masse wird nun in Salpetersäure gelöst, die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise ausgelatinirt und die abfiltrirte Lösung mit oxalsaurem Alkali gefällt.

Der Niederschlag enthält das neue Oxyd, neben einem Wenig von anderen Stoffen.

Die abgeschiedene Kieselerde wird ferner mit Schwefel-

säure behandelt und damit erhitzt bis aller Ueberschufs davon abgeraucht ist, dann mit viel Wasser behandelt und die filtrirte Lösung mit Oxalsäure gefällt.

Hierauf digerirt man die ausgewaschene Kieselsäure mit einer etwas concentrirten Lösung von Oxalsäure, welche daraus nicht unbedeutend Tantalsäure auszieht.

Die oxalsauren Niederschläge werden geglüht und die Oxyde in Schwefelsäure gelöst. Die neutrale Lösung wird mit einer hinreichenden Menge von unterschwefligsaurem Natron versetzt und damit gekocht. Ceroxydul, wenn es zugegen ist, nebst einer Spur von Eisen, bleiben in der Lösung, und der Niederschlag enthält das neue Oxyd, noch unrein und gemengt mit Schwefel.

Ich habe es am besten gefunden, den Niederschlag sogleich mit Kalilauge zu kochen, und solchergestalt vom Schwefel zu befreien, der möglicherweise eine Spur von Thonerde mitschleppen kann.

Er wird nun in Schwefelsäure gelöst und deren Ueberschufs abgeraucht. Etwas von einer Tantalsäure bleibt ungelöst zurück.

Die Lösung wird mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniumoxyd gefällt, und der gewaschene und getrocknete Niederschlag geglüht.

Man hat nun ein weifses Pulver mit einem unbedeutenden Stich ins Rothe. Uebergossen in einer Porcellanschale mit concentrirter Salpetersäure, geht seine Farbe etwas ins Gelbliche über, aber das Pulver scheint ganz unangegriffen von der Säure liegen zu bleiben. Wenn man aber Alles auf dem Sandbade abraucht, erhält die Masse das Ansehen einer dicken Grütze mit einem warmen Farbenton. Allmählich wird sie lillafarben, darauf dunkler und blaubraun, und an dem Rande zeigt sich ein Ring von einem glänzenden braunen Firnifs, welcher immer breiter und breiter wird. Das Ganze wird eine mit Sprüngen durchzogene gummiähnliche Masse, welche, wenn Etwas des Oxydes der Einwirkung der Säure entging, undurchsichtig ist. Man thut daher am besten, wenn die Schale erkaltet, etwas Wasser

hinzuzusetzen. Der Firnifs wird augenblicklich weifs und opak, und entsteht eine grützähnliche Emulsion. Mehr Wasser löst sie leicht und geschwind. Einige Tropfen Salpetersäure bilden aber wieder die Grütze. Abermals abgedunstet und erhitzt, erhält man wiederum den braunen, nun undurchsichtigen Firnifs, welcher sich während der Operation allmählich von der Schale ablöst und in schmalen Spitzen aufwärts biegt. Giebt man der Schale einen leichten Schlag, so zerfällt die ganze Firnifsfläche zu einem Haufen kleiner Schuppen, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit feinen Krystallerden haben.

Diese Schuppen werden bei Befeuchtung mit etwas Wasser augenblicklich weifs mit einem Stich ins Rosenrothe. In mehr Wasser lösen sie sich fast augenblicklich und man erhält eine klare Lösung, welche in durchgehendem Lichte hellbraun ist, und im reflectirten verdünnter Milch gleicht und opalescirt.

Bei Zusatz von Salpetersäure entsteht ein schwach rosenrother, kleinflockiger, etwas schleimiger Niederschlag, der sich schnell absetzt aus der sauren Flüssigkeit, welche indefs nur eine schwache Spur davon enthält. Gieſst man die Flüssigkeit ab und setzt neues Wasser hinzu, so geschieht die Absetzung langsamer und die darüber stehende Flüssigkeit ist trübe. Diese Trübung nimmt mit jeder neuen Abgiefsung zu, aber man hilft ihr ab durch Zusatz einiger Tropfen Säure.

Das braune firnifsartige Salz giebt beim Erhitzen rothe Dämpfe, und hinterläfst beim Glühen ein braunes glänzendes sandiges Pulver mit einem specifischen Gewicht von etwa 8. Es wird bei wiederholter Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber von Schwefelsäure.

Das Oxyd, auf obenstehende Weise bereitet, hielt ich anfangs für rein; allein ich hatte mich getäuscht.

Um die wasserfreie Chlorverbindung zu bereiten wurde das Oxyd mit Weinsäure gemengt und verkohlt. Das kohlige Gemenge wurde in eine Röhre von schwerschmelz-

beim Glase gebracht, und, nachdem die Luft durch Kohlensäure entfernt worden, Chlor darüber geleitet, während man die Röhre bis zur Rothgluth erhitzte.

Dicht beim Porcellanschiff bildete sich ein krystallinischer weifser Sublimat und ein weifser Rauch ging durch die ganze Röhre hin, von da in eine feuchte Vorlage, eine Waschflasche mit Wasser und ein 4 bis 5 Fufs langes Ableitungsrohr, das zum Fenster hinausführte; selbst in letzterem zeigte sich noch eine Spur von weifsen Dämpfen, die nicht blofs Salzsäure waren. Die Sonne schien nämlich stark auf das Ableitungsrohr.

Das Verbrennungsrohr war der ganzen Länge nach auf seiner Unterseite mit einem äufserst dünnen, weifsen Beschlag überzogen, mit einer Spur eines grünen, vermuthlich Uranchlorür.

Der weifse, geschmolzene, krystallinische Beschlag, sowie der Rauch, bestärkten mich in den Argwohn, den ich durch das hohe specifische Gewicht veranlafst schon zuvor gefafst, dafs es möglicherweise eine unreine Thorerde sey, was ich für ein neues Metall genommen.

Das Sublimat war indefs nicht bedeutend. Da es zu wenig war, um mit Leichtigkeit aus der Verbrennungsröhre fortgenommen und gewägt werden zu können; so wurde diese an zwei Rollen abgesprengt und die Enden des abgesprengten Stücks so schnell wie möglich mit dünnen Kautschuckblättern umgeben, welche längs der Röhre dicht an derselben und am Ende abgeschnitten wurden und solchergestalt zwei Kapseln bildeten. Das Ganze wurde nun gewägt, alsdann die Röhre in einen Becher mit Wasser gestellt und mit der Spritzflasche abgewaschen. Das Sublimat löste sich ganz klar. Die Röhre wurde hernach abermals gewägt, zugleich mit den Kautschuckstreifen.

Die Analyse gab 34,5 Proc. Chlor, statt 37,5, welche Chlorthorium enthalten haben würde. Obwohl ich keineswegs wage, einer unter solchen Umständen angestellten Analyse einen besonderen Grad von Genauigkeit zuzuschrei-

ben, so ist doch ein Fehler von 3 ganzen Procenten größer als dafs er von einen nicht ganz ungeübten Chemiker begangen werden könnte. Nachdem der Ueberschufs des Silbersalzes entfernt worden, wurde die Lösung mit Ammoniak gefällt. Hierbei zeigte sie, dafs, obwohl dieses etwas im Ueberschufs war, dennoch nicht Alles ausgefällt zu seyn schien. Einige Tropfen oxalsauren Ammoniaks brachten nämlich im Filtrat eine Trübung hervor, die nicht Kalk seyn konnte und es auch nicht war. Die Quantität derselben, obwohl äufserst geringe, war mehr als hinreichend zu einigen Spectralbeobachtungen. Es wurde kein Kalkspectrum erhalten, sondern ein ganz anderes. Es schien folglich, als wenn die Fällung der im Sublimat enthaltenen Erde aus der salmiakhaltigen Lösung mit Ammoniak unvollständig wäre, etwas was meines Wissens bei der Thorerde nicht der Fall ist.

Thorerdehydrat aus Orangit, in Salpetersäure gelöst und abgedunstet, hinterläfst eine unregelmäfsig krystallisirte Masse von salpetersaurem Salz. Wenn dieses weiter erhitzt wird, schmilzt es und zersetzt sich theilweis. Es bleibt eine weifse Masse zurück, welche sich leicht in Wasser löst. Abermals abgedunstet und mäfsig erhitzt, erhält man eine geschmolzene glasige Masse. Diese, mit Wasser übergossen, zerspringt in verschiedenen Richtungen und erhält das Ansehen von dünnen tafelförmigen Krystallen, welche sich in dünnen Blättern zu zerspalten scheinen, wodurch schöne Interferenzfarben entstehen. Allmählich wie das Salz sich löst, werden diese Blätter alle dünner, das Wasser dringt zwischen die Lamellen ein, die Interferenzfarben verschwinden gröfstentheils und einige dünnere übrigbleibende Schuppen des Salzes am Boden der Porzellanschale reflectiren Licht fast wie blankes Silber. Die Lösung mit mehr oder weniger Salpetersäure versetzt, bleibt vollkommen klar.

Mit der aus dem obigen Sublimat erhaltenen Erde, verwandelt in salpetersaures Salz, glückte es mir, ein solches Verhalten wie das der Thorerde hervorzurufen.

In wiefern das oben erwähnte Sublimat Chlorthorium

war oder nicht, habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt durch Wiederholung der Versuche zu entscheiden.

Das neue Oxyd, welches ich unter Händen zu haben glaubte, befand sich indefs nicht in dem Sublimat. Im Fall es einst darin gefunden würde, wäre dessen Chlorverbindung nicht flüchtig, wenigstens nicht bei der Temperatur, welche mit einem Bunsen'schen Gasofen in einer Glasröhre hervorgebracht werden kann.

Das kohlige Gemenge, welches in dem Porzellanschiff zurückblieb, wurde mit Wasser behandelt und der Flüssigkeit Oxalsäure hinzugesetzt. Dadurch entstand ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Salz. Weil die zur Verkohlung angewandte Weinsäure nicht umkrystallisirt gewesen, wurde ferner etwas Salzsäure hinzugesetzt und der Niederschlag auf's Filtrum genommen.

Gewaschen und getrocknet wurde er in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt. Das erhaltene Oxyd war weifs mit einem schwachen Stich ins Rothe. Uebergossen mit Salpetersäure in einer Porcellanschale, welche auf ein Sandbad gestellt wurde, erneute sich das zuvor beschriebene Phänomen, und ich hatte die Freude, mein Oxyd in einem reineren Zustand wiederzusehen.

Noch war es aber nicht vollkommen rein. Ausgefällt mit Säure aus der Lösung der basischen Verbindung und gewaschen durch wiederholtes Decantiren mit heifsem salpeterhaltigem Wasser, erhielt ich es endlich als ein schwach rosenrothes etwas schleimiges Pulver, welches, wenn es zum Abtröpfeln auf ein Filtrum gebracht wurde, zusammenbackte. Das Waschwasser, zur Trockne abgedunstet, hinterliefs noch eine Spur eines weifsen Salzes, deutlich herrührend von einer Einmengung des zuvor genannten Sublimats.

Den schwach rosenrothen Niederschlag liefs ich auf dem Filtrum abtröpfeln, legte ihn dann zwischen mehre Lagen Filtrirpapier, um ihn von dem meisten Wasser zu befreien und trocknete ihn endlich mittelst der Luftpumpe. Allmählich wie die Feuchtigkeit fortging, kam wieder die gummi-

artige Beschaffenheit zum Vorschein, die Farbe ward tiefderblau, später dunkler und röther. Endlich, wenn Alles trocken geworden, hatte sich ein glänzender Firnifs voller Sprünge auf dem Papiere abgelagert.

Durch gelindes Brechen wurde es vom Papiere abgeschuppt als ein gelbbraunes Pulver, welches beim Glühen rothe Dämpfe gab und ein bräunliches Oxyd hinterliefs, als feinstes Pulver hell, fast weifs. Dieses war nun das Oxyd des neuen Metalls, so rein wie ich es bisher erhalten.

Beim Nachdenken über den Namen, unter welchem ich es in die Welt gehen lassen sollte, habe ich geglaubt, dafs man mit gröfserem Rechte als bisher gleichgültige Namen von Göttern und Göttinnen aus irgend einer Mythologie angewandt wurden, einen für das Vaterland ehrenvollen und theueren Namen wählen könne, und dafs der Name *Wasa*, welcher einen so guten Klang in der Geschichte hat, auch der Wissenschaft einverleibt werden könnte. Ich schlage daher vor, das Radical des neuen Metalls *Wasium* (Symbol *Ws*) und das Mineral, worin es vorkommt, *Wasit* zu nennen.

Die Eigenschaften des Wasiumoxyds erhellen leicht aus dem Angeführten. So wie es durch Glühen aus der salpetersauren Verbindung erhalten wird, stellt es nämlich ein bräunliches sandiges Pulver vom specifischen Gewicht 3,726 dar.

Vor dem Löthrohr giebt es mit Borax ein in beiden Flammen klares und farbloses Glas, welches mit Leichtigkeit milchweis geflattert werden kann. Mit Phosphorsalz giebt es ebenfalls eine klare und ungefärbte Glasperle, die sich aber nicht flattern läfst.

Seine Verbindungen geben kein Spectrum in der Gasflamme. Mit dem elektrischen Funken giebt es gewifs ein Spectrum, welches verschieden ist von dem, dem Metall der Polenden zugehörigen; da ich aber die von den Polenden herrührenden Linien oder die Luftlinien nicht mit Sicherheit von den dem Salze angehörigen Linien unterscheiden kann, so wäre es zwecklos, sie anzuführen.

Die charakteristische Reaction des Wasiumoxyds ist das zuvor erwähnte Verhalten der salpetersauren Verbindung.

Die Fällung von festem schwefelsaurem Salz, welche bei Erwärmung der Lösung des unreinen schwefelsauren Salzes bis zum Kochen entsteht, dürfte herrühren von dem, was ich für Thorerde halten muſs.

Wenn in eine concentrirte Lösung des neutralen reinen schwefelsauren Salzes eine Kruste schwefelsaures Kali gebracht wird, so setzt sich nach 12 Stunden ein fester Salzkörper ab, welcher nur unvollkommen von dem Boden der Schale abgelöst werden kann. Dieser Salzkörper ist in warmem und in kaltem Wasser äuſserst schwer löslich, und ein Theil des Rückstands kommt mir ganz unlöslich im Wasser vor. Mit Zusatz eines Tropfens Salzsäure löst er sich augenblicklich. Die Lösung, unter der Luftpumpe abgedunstet, hinterläſst auf dem Uhrglase eine dünne spinngewebeähnliche Haut von feinen Krystallen, welche sich durch einige gelinde Stöſse gegen den Rand des Uhrglases ablösen lassen. Das Spectrum zeigte die Gegenwart von Kali an, aber ob es ein Doppelsalz sey oder bloſs ein mit schwefelsaurem Kali verunreinigtes schwefelsaures Salz habe ich noch nicht untersucht.

Uebrigens waren die von mir (in äuſserst geringen Mengen) erhaltenen Verbindungen fällbar von ätzendem Ammoniak, unlöslich in ätzendem Kali, löslich in kohlensauren Alkalien, fällbar auch aus ganz sauren Lösungen durch Oxalsäure und deren Salze.

Ich habe zuvor das ursprüngliche Mineral beschrieben, welches ich *Wasit* nenne. Von diesem ist, auſser einigen kleinen Stücken, nicht mehr als eine einzige gröſsere Stufe gefunden worden. Es enthält nach einer approximativen Analyse, höchstens 1 Procent Wasiumoxyd.

Das Material, welches ich zur Darstellung der kleinen Menge Oxyd (nicht voll 1 Gramm), die ich gegenwärtig besitze, angewandt habe, war eine Varietät des früheren, welche in etwas gröſserer Menge erhalten wird. Es scheint dasselbe Mineral wie das frühere zu seyn, aber in einem

verwitterten Zustand. Es kann auf Schlackenhalden gesammelt werden in gröfseren oder kleineren, mehr oder weniger reinen Stücken, theils lose, theils in Bergarten festsitzend. Die Farbe ist rothbraun, von verschiedener Nüance; der Bruch schwach glänzend, ins Erdige verlaufend. Sehr oft ist es eingesprengt mit gelbem Yttertantalit und einem anderen Tantal- (Niob-) säurehaltigen Mineral, weshalb ich nicht sagen kann, ob die gefundene Metallsäure dem Wasit angehöre, oder nur einer Einmengung von anderem Stoff.

Ich mufs hinzusetzen, dafs ich bei Ytterby schon seit lange ein rothbraunes Mineral, eingesprengt in kleinen dünneren Partien und kleinen Drüsen sah, welche alle das Ansehen des rothen Wasits hatten. Ich habe sie beständig für zerstörten Orthit gehalten, aber eine Untersuchung derselben ist meines Wissens niemals angestellt worden. Sobald ich Gelegenheit habe, werde ich sie auf Wasiumoxyd untersuchen, wie es mir auch nicht ganz unwahrscheinlich ist, dafs dieses Oxyd im Orthit und Gadolinit aufgefunden werden könne.

Zusatz: Seitdem habe ich Wasiumoxyd wirklich in norwegischen Orthit und im Gadolinit von Ytterby aufgefunden.

IV. *Zur mechanischen Wärmetheorie;* von Dr. Ad. Dranke.

(Schluss von S. 406).

V. Ueberhitzter Dampf.

Im vorigen Abschnitte haben wir gezeigt, wie sich das Gesetz der Expansion des Dampfes im gesättigten Zustande ausdrückte durch:

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c-c'}{\mu}}$$

und den Exponenten entwickelten wir nach den steigenden Potenzen von t und erhielten so

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{1-at+bt^2},$$

wo

$$a = 0{,}0015989$$
$$b = 0{,}000003275$$

zu setzen war. Statt dieser Entwicklung hätten wir auch nach steigenden Potenzen von p entwickeln können, da wir c und μ ebenso gut als Functionen des Druckes wie als Functionen der Temperatur uns denken können, da beide bei gesättigten Dämpfen stets voneinander abhängig sind. Wir würden alsdann gefunden haben:

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}$$

und hierbei haben die 3 Constanten a_1, b_1, c_1 die folgenden Werthe, wenn man den Druck p in Millimetern einer Quecksilbersäule ausdrückt:

$$a_1 = 1{,}000823$$
$$b_1 = 0{,}000178977$$
$$c_1 = 0{,}000000013954.$$

Wir können nun annehmen, dafs der Wasserdampf bei seiner Erwärmung oder Abkühlung einem constanten oder variabeln Drucke ausgesetzt ist, welcher nicht dem gegebenen Gesetze bei gesättigtem Dampfe folgt; alsdann dürfen wir nun nicht mehr eine der beiden Entwicklungen von

oben annehmen. Gewöhnlich sagt man, dafs alsdann der Dampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folge. Es wäre nun wunderbar, wenn der Dampf plötzlich einem anderen Gesetze gehorchen sollte, wenn er aus dem gesättigten in den überhitzten Zustand einträte und es wäre zu voreilig, aus dem Verhalten des Dampfes auf eine Unrichtigkeit des früheren Gesetzes zu schliefsen. Wir wollen gerade zeigen, dafs durch die gegebene Form auch bedingt ist, eine viel geringere Abweichung der Dämpfe von den Gesetzen im überhitzten als im gesättigten Zustande. Zu diesem Behufe müssen wir das Gesetz etwas umformen. Es war

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu}};$$

wird nun Druck und Temperatur nicht so geändert, wie wie es die Sättigung erfordert, so werden sich c und μ nicht durch eine der beiden Gröfsen allein, sondern durch beide zugleich ausdrücken lassen. Wir könnten daher auf empirischem Wege bestimmen:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{M - (Np + Rt) + (Ppt + Sp^2 + Up^2)}.$$

Einfacher aber noch sind folgende Betrachtungen. Es ist nach dem Früheren:

$$1 - \alpha t + b t^2 = \frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} = a_1 - b_1 p + c_1 p^2$$

und demgemäfs können wir auch setzen:

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} = \sqrt{(1 - \alpha t + b t^2)(a_1 - b_1 p + b p_2)}.$$

Folglich können wir schreiben:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{\sqrt{1 - \alpha t + b t^2} \sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}}.$$

Nimmt man hierin die zugehörigen Werthe von p und t, so haben wir das Gesetz der Expansion des gesättigten Dampfes. Hierbei können aber nun auch p und t unabhängig von einander verändert werden und obiges Gesetz bleibt doch richtig. Setzen wir eine der beiden Gröfsen p oder t constant, so ändert sich der Exponent bedeutend weniger, als dieſs früher der Fall war, d. h. die Abweichungen der

erhitzten Dämpfe vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze sind bedeutend geringer, als die der gesättigten.

Wir wollen den Exponent noch etwas umformen. Wir können zunächst die Multiplication und Radicirung ausführen und würden dann erhalten:

$$\sqrt{(1-at+bt^2)(a_1-b_1p+c_1p^2)} = A-(Bp+Ct)+Dpt,$$

wo sich aus den früheren Werthen von a, b, a_1, b_1, c_1, die folgenden ableiten:

$$A = 1{,}000411$$
$$B = 0{,}0000894517$$
$$C = 0{,}00079978$$
$$D = 0{,}000000213773.$$

Als stets gültig können wir also beim Wasserdampfe setzen:

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{1000411.10^{-6}-(79978.10^{-8}t+894517.10^{-13}p)+213774.10^{-12}pt}$$

Einfacher bleibt es jedoch die Form zu behalten:

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)\sqrt{1-at+bt^2}\sqrt{a_1-b_1p+c_1p^2}$$

Es möge nun hier eine Tabelle ihren Platz finden, in der von 10 zu 10° von 0° bis 200° die Spannungen p, entsprechend der Sättigung, und die Werthe von $1-at+bt^2$ und $\sqrt{1-at+bt^2}$ angegeben sind. Mit Hülfe ihrer ist es alsdann leicht in jedem einzelnen Falle das Volum zu bestimmen, sowol vom überhitzten, wie vom gesättigten Dampfe.

t	p	$1-at+bt^2 = a_1-b_1p+c_1p^2$	$\sqrt{1-at+bt^2} = \sqrt{a_1-b_1p+c_1p^2}$
0°	4,600	1,000000	1,00000
10	9,165	0,984369	0,99214
20	17,391	0,969332	0,98455
30	31,548	0,954981	0,97723
40	54,906	0,941284	0,97020
50	91,980	0,928243	0,96345
60	148,786	0,915856	0,95700
70	233,082	0,904125	0,95082
80	354,616	0,893047	0,94501
90	525,392	0,882627	0,93948
100	760,00	0,872860	0,93437
110	1075,37	0,863749	0,92938
120	1491,28	0,855292	0,92482
130	2030,28	0,847491	0,92059
140	2717,63	0,840344	0,91670
150	3581,23	0,833853	0,91316
160	4651,62	0,828016	0,90995
170	5961,66	0,822835	0,90719
180	7546,39	0,818308	0,90460
190	9442,70	0,814437	0,90251
200	11688,96	0,811220	0,90068

Mit dieser Tafel können wir nun leicht für jeden einzelnen Fall das Gesetz der Ausdehnung des überhitzten Dampfes berechnen.

Es sey zum Beispiel ein Kilogrm. Wasser gegeben und dasselbe werde bei der Temperatur von 100° und der zugehörigen Spannung von 760^{mm} in Dampf verwandelt; alsdann hat er das Volum von

1,6465 Cubm.

nach den früheren Tabellen. Bleibt nun der äufsere Druck derselbe und wird nun dem Dampf Wärme zugeführt, so ist nach der obigen Tabelle stets:

$$v = \frac{p_0 v_0}{760}\,(1+\alpha t)^{0,93437}\sqrt{1-at+bt^2}.$$

Wäre die Temperatur constant auf 100° erhalten worden, so würde sich die durch Aenderung des Druckes hervorgebrachte Volumänderung berechnen durch die Formel

$$v = \frac{p_0 v_0}{p} \cdot 1{,}364166^{0{,}92437\sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}}$$

Eine Bestätigung oder Verwerfung dieser letzteren Formel müssen spätere genauere Versuche erst nachweisen.

Durch die gegebenen Formeln ist nun das Expansions-Gesetz der Dämpfe vollständig gelöst und zwar in einer Weise, dafs unter dasselbe Gesetz alle gasförmigen Körper fallen:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{\sqrt{1 - at + bt^2}\sqrt{a_1 - b_1 p + c_1 p^2}}$$

und hierbei haben die Constanten a, b, a_1, b_1, c_1, für jedes Gas und jeden Dampf einen anderen Werth; sie sind für atmosphärische Luft, Wasserstoff usw. nahezu gleich Null und für den ideellen Gaszustand verschwinden sie vollständig. Es genügt also das Gesetz allen Anfoderungen, die man an dasselbe machen kann. Die Constanten hängen offenbar von der inneren Natur des Körpers ab und sind vielleicht Functionen von p_0, v_0, t; in welcher Weise dieſs aber statt hat, können wir einstweilen noch nicht näher bestimmen. Zunächst sollen noch einige Folgerungen aus dem Gesetze gezogen werden.

VI. Der Ausdehnungs-Coëfficient und die specifischen Wärmen beim Wasserdampfe.

Für die mechanische Wärmetheorie ist es von der höchsten Wichtigkeit die drei Gröfsen, Ausdehnungs-Coëfficient und die beiden specifischen Wärmen ganz genau zu kennen. Für die Gase besitzen wir von Regnault genaue Zahlen. Ueber Wasserdampf ist die einzige experimentell von ihm bestimmte Gröfse

$$c = 0{,}4750.$$

De la Roche und Berard gaben

$$c = 0{,}847$$

an, eine Zahl die offenbar viel zu grofs ist, wogegen wir den obigen als jedenfalls nahezu richtig annehmen müssen. Ueber σ und μ aber besitzen wir gar keine Versuche, soweit mir bekannt. Es ist daher bei der Wichtigkeit des

Gegenstandes nicht zu verwundern, dafs von verschiedenen Physikern dieselben theoretisch zu bestimmen versucht worden sind. So gibt Holtzmann die Zahlen

$$c = 1{,}6859 \text{ und } c' = 1{,}5475$$

$$\mu = 0{,}4233$$

also

$$\varkappa = \frac{c}{c'} = 1{,}09.$$

Zeuner schliefst auf folgendem Wege auf die Gröfse von dem Ausdehnungs-Coëfficienten; zufolge des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist

$$\alpha t = \frac{pv - p_0 v_0}{p_0 v_0}.$$

Diese Gleichung differentiirt giebt:

$$\alpha\, d = \frac{\left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)}{dt}.$$

Nun substituirt Zeuner in diese Gleichung aus seiner Formel:

$$pv = B \log. \frac{T}{n}$$

und findet demzufolge:

$$\mu = \frac{0{,}99572}{\frac{1}{\alpha} + t},$$

woraus sich für $t = 0$ $\mu = 0{,}003647$ und für $t = 200°$ $\mu = 0{,}002405$ ergibt. Clausius gibt andere nahe liegende Werthe. Es hat aber für uns etwas Bedenkliches zur Ableitung das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz zu Hülfe zu nehmen, welches offenbar gar nicht angewendet werden darf. Nach Zeuner wird also der Ausdehnungs-Coëfficient bei wachsender Temperatur immer kleiner und kleiner und dieſs sucht er dadurch zu erklären, dafs der Dampf sich in gesättigtem Zustande befinde, und spricht dabei die Meinung aus, dafs der Ausdehnungs-Coëfficient im überhitzten Zustande beträchtlich gröfser als bei dem permanenten Gasen sey. Nun hat dieſs zwar für uns etwas Befremdendes anzunehmen, dafs in dem einen Falle, wo p

sich ändert, bei sehr hohen Temperaturen μ etwa nur den halben oder einen noch kleineren Werth habe, als im nächsten Momente wo p constant ist; aber bei den Gasen finden wir etwas ähnliches. Das Verhältnifs der Sättigung des Dampfes findet bei dem Gasen einen entsprechenden Zustand darin, dafs man das Gas sich ausdehnen läfst, so wie es das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz erfordert; alsdann findet man für den Ausdehnungs-Coëfficient ebenfalls einen andern Werth, als denjenigen, der sich ergibt, wenn man Gas bei constanter Temperatur, oder bei constantem Drucke sich ändern läfst.

Sehen wir nun, wie sich die Verhältnisse bei unseren Formeln gestalten. Wir nahmen für den gesättigten Dampf das Gesetz:

$$pv = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c-c'}{\mu}} = p_0 v_0 (1+\alpha t)^{1-at+bt^2}$$

Alsdann haben wir:

$$\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c-c'}{\mu} = 1 - at + bt^2.$$

Wir können daher auf das Verhältnifs schliefsen:

$$\frac{c-c'}{\mu} = \frac{p_0 v_0}{A}(1 - at + bt^2).$$

Da nun hierin die Gröfsen zur rechten Seite bekannt sind, so haben wir sogleich folgende Werthe für diefs Verhältnifs und für seyn reciprokes:

t	$\frac{c-c'}{\mu}$	$\frac{\mu}{c-c'}$	t	$\frac{c-c'}{\mu}$	$\frac{\mu}{c-c'}$
0°	30,496	0,032791	125°	25,961	0,038519
25	29,339	0,034084	150	25,429	0,039325
50	28,308	0,035326	175	25,021	0,039966
75	27,461	0,036495	200	24,739	0,040423
100	26,618	0,037568	225	24,581	0,040682

Für die Temperatur $t = 0$ haben wir, wie schon früher bemerkt wurde:

$$\mu = \alpha = 0{,}00364166,$$

wie auch Zeuner angibt. Der geringe Unterschied sei-

nes und dieses Werthes schreibt sich her von der Verschiedenheit der Annahme des absoluten Nullpunktes und des mechanischen Wärmeaequivalentes. Zufolge der obigen Zahlen erhält man alsdann ebenfalls für $t = 0$

$$c - c' = 0{,}11706$$

während Zeuner auf ganz anderem Wege zu dem fast gleichlautenden Resultate gelangt:

$$c - c' = 0{,}1120.$$

Um die Gröfsen c und c' selbst zu bestimmen, kann man auf folgende Weise verfahren. Die specifische Wärme bei constantem Volum ist nach allen bisherigen Annahmen selbst constant, und ist gleich

$$c' = \frac{dJ}{dt},$$

wenn man mit J die in dem Dampf enthaltene Wärme bezeichnet. Wenn nun, wie wir stets annehmen, die Gewichtseinheit Wasser von 0° erwärmt und in Dampf von $t°$ verwandelt wird, so ist hierzu nach Regnault die zugeführte Wärmequantität bestimmt durch die Formel

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\,t.$$

Ist u die Differenz des Volums der Gewichtseinheit Dampf und desselben von Wasser für die Temperatur t, so wird bei der Erzeugung des Dampfes die Wärmemenge

$$\frac{pu}{A}$$

in äufsere Arbeit verwandelt. Da nun offenbar die im Dampf enthaltene Wärme gleich ist der Differenz der zugeführten Wärmemenge und der in äufsere Arbeit verwandelten, so haben wir:

$$J = 606{,}5 + 0{,}305\,t - \frac{pu}{A}.$$

Annähernd ist für alle Temperaturen

$$v = u + 0{,}001$$

und daher kann man ohne merklichen Fehler v für u substituiren und erhält so:

$$c' = \frac{dJ}{dt} = 0{,}305 + \frac{1}{A}\frac{d(pv)}{dt}$$

Es ist aber:

$$p\alpha = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^n$$

wenn wir der Kürze wegen den früheren Exponenten mit n bezeichnen. Entwickelt man das Binom nach steigenden Potenzen von αt und vernachlässigt wegen der Kleinheit schon die zweite Potenz, so erhält man bei der Differentiation:

$$c' = 0{,}305 - \frac{p_0 v_0}{A} (\alpha \varepsilon - 0{,}0015989\, \alpha t)$$

oder

$$c' = 0{,}305 - \frac{\alpha p_0 v_0}{A} (\varepsilon - 0{,}0015989\, t).$$

Für $t = 0$ liefert dies den Werth:

$$c' = 0{,}194$$

und somit

$$c = 0{,}305; \quad x = \frac{c}{c'} = 1{,}57.$$

Dass diese Werthe jedoch nicht richtig sind und weshalb dies nicht der Fall ist, sieht man leicht ein. Wir setzten voraus c' sey constant und auf Grund dieser Annahme machten wir Schlüsse, die alsdann selbst wieder c' als Function von t erscheinen lassen, so dass $c' = 0{,}194$ für $t = 0°$ und $c' = 0{,}226$ für $t = 100°$ daraus folgt. Zeuner zeigt, dass die empirische Formel für J keine genauen Resultate liefert und setzt nun statt dessen die besser passende Formel

$$J = 573{,}34 + 0{,}2342\, t$$

und

$$Q = 573{,}34 + 0{,}2342\, t - \frac{pv}{A}$$

und daraus würde dann ohne Weiteres folgen:

$$c' = 0{,}2342$$

als constant. Für $t = 0$ gälte dann auch noch

$$c = 0{,}3458;$$

$$x = 1{,}47,$$

Werthe, die mit dem experimentell bestimmten

$$c = 0{,}4750$$

noch in Widerspruch stehen. Aus diesem könnten wir den Schluss ziehen, dass, da die Differenz $c - c'$ immer grösser

wird mit steigender Temperatur, jedoch sehr langsam, d jedenfalls etwas, aber nicht sehr viel kleiner seyn müsse, als

$$0{,}3639 \text{ und } \varkappa > 1{,}305.$$

Für den gesättigten Wasserdampf können wir annähernd folgenden Schluſs machen. Wäre bei Aenderungen des Druckes keine Wärmeentwickelung und Ausdehnung, so würde stets seyn müssen:

$$pv = p_0 v_0$$

oder

$$v = \frac{p_0 v_0}{p}.$$

Letzteres aber ist nicht der Fall und die durch die entwickelte Wärme hervorgebrachte Ausdehnung bewirkt, daſs das Volum sich berechnet durch

$$v = \frac{p_0 v_0}{p}(1+\alpha t)^{\varepsilon}.$$

Bezeichnen wir nun das beobachtete Volum mit v_1, das ohne Expansion berechnete mit v', so muſs der Ausdehnungs-Coëfficient angenähert sich berechnen durch

$$\mu = \frac{v_1 - v'}{t v'}.$$

Auf diese Weise ergibt sich für gesättigte Dämpfe:

t	μ
0°	0,00364166
50°	0,003396
100°	0,003118
150°	0,002939
200°	0,002790.

Doch werden diese Werthe alle noch zu groſs seyn und die wirklichen Werthe von μ noch kleiner, also den von Zeuner angegebenen Werthe näher liegend seyn.

Für überhitzte Dämpfe können wir zunächst folgende Bemerkungen machen. Im Früheren schon ist eine Tabelle angegeben, in welcher die Werthe $\frac{c-c'}{\mu}$ angeführt sind. Da nun $c-c'$ bei steigender Temperatur ebenfalls wächst, so erhalten wir μ auch stetig wachsend, setzt man $c-c'=0{,}11106$,

so erhält man für die unteren Werthe von dem Ausdehnungs-Coëfficienten, über welchen jedenfalls der wirkliche Werth liegt:

t	μ
0°	0,00364166
100°	0,004172
200°	0,004480.

Doch können wir über die wirkliche Gröfse noch kein Urtheil fällen, da noch keine Versuche über diesen Gegenstand vorliegen, die einen sicheren Schluſs gestatteten.

Zum Schlusse dieses Abschnittes will ich noch bemerken, daſs sich bei gesättigten Dämpfen der Ausdehnungs-Coëfficient sehr gut durch folgende Formel darstellen läſst

$$\mu = \frac{(1+\alpha t)^{\varepsilon} - 1}{t};$$

die hieraus erhaltenen Werthe liegen etwas unter den oben angeführten; so ist $\mu = 0{,}003107$ für $t = 100°$ nach dieser Formel, nach oben aber $\mu = 0{,}003118$.

Weitere Schlüsse aus den gegebenen Formeln zu ziehen, soll hier nicht geschehen, da uns dieſs allzuweit führen würde; wie wir aber gesehen, läſst sich das Verhalten des Dampfes sehr gut durch die gegebene Formel darstellen. Für Gase würde sich dasselbe Resultat ergeben, wenn wir den Constanten andere Werthe beilegten. Ich glaube aber hierauf um so weniger eingehen zu brauchen, als Dr. Schröder van der Kolk kürzlich erst die Uebereinstimmung der Gase mit der Formel

$$pv = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$$

nachgewiesen hat, wenn man R variabel nimmt. Diese Gröfse R ist aber $p_0 v_0 \alpha$ und wir können statt dessen schreiben:

$$pv = p_0 v_0' (1 + \alpha t)$$

worin α variabel ist. Bedenkt man aber, daſs dieſs nur wenig variirt und zwar ebenso wie $\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c - c'}{\mu} \cdot \alpha$ wenn

man α constant läfst, so ergibt sich, indem wir bedenken, dafs $\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c-c'}{\mu}$ nur sehr wenig von der Einheit verschieden ist, unsere gegebene Formel

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)^{\frac{A}{p_0 v_0} \cdot \frac{c-c'}{\mu}},$$

die wir also für Gase und Dämpfe als richtig ansehen können.

V. *Ueber Sphäroïdalzustand; von Dr. Berger in Frankfurt a. M.*

So viel auch über das Leidenfrost'sche Phänomen geschrieben worden ist, so kann doch die in ihm gestellte Aufgabe bei Weitem noch nicht als gelöst betrachtet werden; und in wesentlichen Punkten gehen Bestimmungen und Ansichten immer noch weit auseinander. So haben sich zur Beantwortung der wichtigsten Frage, warum nämlich der Tropfen die heifse Unterlage nicht benetze, drei Ansichten neben einander Geltung verschafft. Die eine behauptet, er werde durch die von ihm entwickelte Dampfschicht schwebend erhalten; eine zweite, er werde durch die Wärme auf meſsbare Entfernung abgestofsen; eine dritte sucht den Grund in dem gegenseitigen Verhältnifs zwischen Adhäsion und Cohäsion, von welchen beiden die erstere durch die Hitze so geschwächt werde, dafs letztere überwiege. Nach den beiden ersten Ansichten ist eine Isolirung des Tropfens von seiner Unterlage als wesentlich zu betrachten, nach der dritten nicht. Die erste ist durch Person's Arbeiten bedeutend in den Vordergrund getreten; und mit vollem Rechte konnte er nach Darlegung seines Manometerversuchs dem Vertheidiger der Abstofsung der

Wärme auf meſsbare Entfernung gegenüber sagen: »*il n'est pas plus nécessaire ici de recourir à une force occulte que dans le cas des pompes après l'expérience de Toricelli.*« Allein damit sind noch keine entscheidenden Beweise gegen die beiden anderen Ansichten geliefert, die ihrerseits mitunter gründlich vertheidigt worden sind.

Hand in Hand mit dieser Frage geht nun die: ob das Sphäroïd seine Unterlage berühre oder nicht, und wenn nicht, ob es sein Dampf thue. So werthvoll die in dieser Beziehung vorliegenden Untersuchungen sind, so ist meines Wissens gerade der Unterschied zwischen Sphäroïd und Dampf noch nirgends genügend hervorgehoben und gewürdigt worden.

Soll ferner volle Klarheit möglich werden, so ist eine genauere Einsicht in die Temperaturverhältnisse des Sphäroïds und seines Dampfes nöthig, als sie die Kleinheit der Erscheinung bis jetzt gestattete.

Vorliegender Aufsatz wird nun einiges Licht über diese und andere Punkte verbreiten, weswegen ich ihn der Veröffentlichung werth halte.

I. Es ist schon zu wiederholten Malen ausgesprochen worden, dafs nur sich verflüchtigende Substanzen in Sphäroïdalzustand übergehen können und dafs sie diefs um so leichter thun, je flüchtiger sie sind.

Leidenfrost, Döbereiner, Muncke, Frankenheim, Buff experimentirten vergebens mit fetten Oelen. Schnaufs brachte die Erscheinung mit ihnen nur auf einige Augenblicke zu Stande [1]); Boutigny sagt [2]), die nicht flüchtigen Oele können in Sphäroïdzustand übergehen, ohne indessen die von ihm angewendete Methode näher anzugeben. Emsmann vermuthet [3]), dafs diese Behauptung als ein aus dem Verhalten des Aethers auf der Oberfläche

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 432.

2) Boutigny, Studien über die Körper im sphäroïdalen Zustand übersetzt von Arendt, in Leipzig 1858, S. 27.

3) Emsmann, Geschichte des Leidenfrost'schen Phänomens, Programm der Friedrich-Wilhelmsschule zu Stettin 1845, S. 14.

erhitzter Oele gezogener Schlufs zu betrachten sey. Mir gelang es nun dadurch ein Sphäroïd auf einer sehr stark erhitzten Silberschale und selbst auf einem Messingdrahtnetz für längere Zeit darzustellen dafs ich die Oele vorher bis zum Sieden erhitzte. Auf soeben aus einem Hochofen ausgeflossenem, von Oxyd möglichst gereinigtem Eisen gingen sogar gröfsere Mengen von Brennöl ohne vorherige Erhitzung in Sphäroïdalzustand über.

Es ist bei der Darstellung auf geschmolzenem Eisen unerläfslich, wenn ein Versuch gelingen soll, dafs man *unmittelbar* vor demselben die Oberfläche von der Oxydschicht reinige. Das Nichtbeachten dieser Vorsicht war jedenfalls die Ursache des Mifslingens der von Leidenfrost angestellten Versuche.

Mastix, Schusterpech, Tacamahac, Damarharz, Elemi, Aloe, Guajac, Copal, Bernstein... selbst Gutta Percha schmolzen, rundeten sich ab und schwammen gleichfalls auf der Silberschale, wenn diese je nach Bedürfnifs stark erhitzt wurde. Leichter thaten sie letzteres, wenn ich sie vorher über derselben schmelzen und dann abtropfen liefs.

Stärkemehl verhielt sich ähnlich.

Blutlaugensalz zerfloſs unter allen Umständen.

Ein Stückchen Schweinespeck wurde auf flüssiges Eisen geworfen, das Zellgewebe verkohlte, das Fett ging, indem es sich entzündete, in Sphäroïdalzustand über.

Dafs die Erscheinung auch mit Schwefel gelinge, ist von Frankenheim [1]) behauptet, von Emsmann [2]) für Metalle bezweifelt worden. Auf flüssigem Eisen gelang sie mir sehr gut.

Church's Platinblech wurde von Blei durchlöchert [3]). Vermuthend, dafs es ihm, wie auch Emsmann bei dem vorigen Versuche, nur an der genügend hohen Temperatur fehlte, warf ich kleine Stückchen von Zinkblech auf die vor kur-

1) Frankenheim, die Lehre von der Cohäsion usw. Breslau 1835 §. 103.

2) Emsmann, a. a. O. S. 14.

3) *Phil. Mag.* [4] 7, 277.

zer Zeit aus dem Hochofen geflossene, von Oxyd gereinigte Eisenmasse. Sie rundeten sich ab und schwammen auf derselben, die beständig hin- und herschwebende bläuliche Flamme liefs auf den ersten Blick erkennen, dafs man es nicht etwa mit einem Hinschieben des an der Unterlage *anhängenden* Metalls nach der tiefsten Stelle hin zu thun hatte.

Wismuth und Blei gingen gleichfalls in Sphäroïdalzustand über, Zinn zerfloſs. Als ich es aber auf unmittelbar aus dem Ofen geflossenes gereinigtes Eisen warf, spritzten von dem anhängenden Metalle kleine Kügelchen ab, die darauf herum schwammen. Es können sonach aufser Quecksilber auch andere Metalle in Sphäroidalzustand übergehen.

Der Eingangs dieser Nummer erwähnten Behauptung gegenüber dürfte wohl mit einer, der Gewifsheit sehr nahe kommenden Wahrscheinlichkeit zu behaupten seyn, dafs alle Körper in Sphäroïdalzustand übergehen können, sobald sie nur durch Wärme zum Dampf- oder Gasentwickeln gebracht werden können.

Boutigny vermuthet [1]) bei der sogenannten Feuerprobe die Dazwischenkunft der »Lebenskraft.« Folgendes möchte hierüber einigen Aufschluſs geben. Den benetzten oder auch trocknen Finger konnte ich langsam durch den aus dem Hochofen fliefsenden Strahl führen aber nicht längere Zeit darin halten, ohne ein rasch erfolgendes Verbrennen befürchten zu müssen. Ich füllte nun einen Rinderdarm mit Wasser und führte ihn oftmals hintereinander durch denselben, und zwar langsamer als ich den Finger hindurchgeführt hatte: er wurde nicht verletzt. Wenn auch beide Versuche nicht geradezu einander gegenüber gestellt werden können, so dürfte letzterer doch zu dem Schlusse berechtigen, dafs die Lebenskraft auch bei dem ersteren keine merkliche Rolle spielt. — Als ich nun den Darm längere Zeit in oder an den Strahl hielt, so brannte ein Loch hinein: die Ränder desselben waren geschwärzt; eine bedeutende Menge flüssigen Eisens hatte sich, von dem zurückgebliebenen Wasser umgeben, im Innern des Darmes

1) Boutigny a. a. O. S. 45.

angesammelt, ohne ihn auf der unteren Seite zu durchlöchern. Ich brachte nun einen mit Wasser gefüllten Darm, den ich an seinen Enden in der Höhe hielt, auf bereits ausgeflossenes Eisen. Rasch quoll eine grofse Menge des enthaltenen Wassers hervor und ging in Sphäroïdalzustand über. Der zurückgebliebene Theil stieg beiderseits gegen die Enden empor, indem der Darm an der Berührungsstelle einschrumpfte und verkohlte, ohne durchlöchert zu werden. Auf der Silberschale war der Vorgang derselbe. Die Feuerprobe beruht demnach wohl darauf, dafs die Flüssigkeit des Körpers durch die Poren hindurchdringt und in Sphäroïdalzustand übergeht.

Kleine Stückchen von beliebigen Pflanzenblättern, von saftigen Pflanzenstengeln, Schalen von Aepfeln usw., auf die heifse Silberschale geworfen, rotirten oft mit unglaublicher Geschwindigkeit. Die zurückbleibende Kohle blieb endlich ruhig sitzen. Die Schalen zeigten die Erscheinung weniger leicht, wenn sie mit der Schnittfläche auffielen. Besonders gut zeigte sie die Weinranke. Buchs- und Rebenblätter rotirten selten, indem sie sich rasch aufblähten, platzten und — oft mehre Fufs — empor sprangen.

Dafs diese Pflanzentheile keine Kugelgestalt annahmen, während die in ihnen enthaltenen flüchtigen Bestandtheile entwichen, braucht wohl nicht erwähnt zu werden. Dafs aber trotzdem die Erscheinung hieher gehört, ebenso gut, wie die Feuerprobe, wird schwerlich in Zweifel gezogen werden können. In ähnlicher Weise schwebt feste Kohlensäure auf der Hand, ein Stückchen Salmiak schwimmt und kreist auf einer heifsen Schale, beide ohne Kugelgestalt, und so alle Körper, welche oder von welchen einzelne Bestandtheile sich verflüchtigen, ohne dafs sie schmelzen. Obschon also die in Sphäroïdalzustand übergehenden Körper im Allgemeinen abgerundete Form annehmen, so wäre diese Klasse derselben doch auszunehmen und diese Form nicht geradezu als wesentlich zu betrachten, wie es Boutigny thut [1])

1) A. a. O. S. 216.

Es sey mir erlaubt, noch einige Erscheinungen hier anzuführen: Als ich Iodpulver auf ein stark zerknittertes glühendes Platinblech warf; so übersprangen die einzelnen Sphäroïdchen theilweise die Erhöhungen, sich zu gröfsern vereinend. Dabei hörte man Laute, welche verschiedene Personen mit dem Schreien von Kranichen verglichen.

Ein grofses Sphäroïd aus Alkohol oder Holzessig, weniger vortheilhaft aus Aether, erhielt ich durch öfteres Zugiefsen neuer Flüssigkeit längere Zeit in einer grofsen halbkugelförmigen Platinschale (Durchmesser: 74^{mm}). Als dasselbe, wenn ich keine Flüssigkeit mehr zugofs, kleiner wurde, so sprangen die Kohlentheilchen, die hier, wie bei allen Kohlenstoff haltigen Flüssigkeiten sich aus der Verbindung ausscheiden und zurück bleiben [1]), nach verschiedenen Seiten aus ihm heraus auf die Schale. Man sah im Dunkeln gelblichweifse Sternchen auf rothem Grunde funkeln. Nicht immer zeigte sich diese Erscheinung in gleicher Schönheit; öfters mifslang der Versuch gänzlich. Alkohol mit *äufserst* feinem Kohlenpulver verunreinigt, zeigt sie schöner. Mit nur einigermafsen grobem Pulver konnte sie nicht hervor gebracht werden. Wachs, Stearin, besonders aber Zucker, welcher sich dabei stark aufblähte und endlich eine hohle Kohlenkugel zurückliefs, lieferten dieselbe gleichfalls. Auch sieht man aus einem solchen Sphäroïd die von van Kerkhoff besonders erwähnten »Eruptionskügelchen« — wie man sie füglich nennen könnte — mit bläulicher Farbe durch die helle Flamme empor steigen.

II. Da sich der Leidenfrost'sche Tropfen im Allgemeinen auf guten Wärmeleitern leicht darstellen läfst; so ist kaum zu erwähnen nothwendig, dafs die Darstellung auch auf *Aluminium* gelingt.

Auf durch ein Knallgasgebläse erhitzter Kreide gelang mir die Erscheinung ebensowenig mit irgend einer Flüssigkeit, als auf rostigem Eisen, auf dem sie auch Leidenfrost [2])

1) Boutigny, S. 28.

2) Joan. Gottlob Leidenfrost, *Med. D. et P, P. Univ. Duisburgensis, de Aquae Communis nonnullis qualitatibus tractatus. Duisburgi ad Rhenum* 1756.

nicht zu Stande brachte, oder auch erhitzter Holzkohle, während auf trockner kalter Holzkohle sich leicht ein kleines Tröpfchen erhält.

Schafhäutl [1]) brachte auf glühendem Sande kein Sphäroïd zu Stande. Meine Versuche mit Wasser gelangen gleichfalls nicht. Vielmehr zertheilte es sich, wenn die aufgegossene Menge einigermafsen grofs war, in einzelne Tropfen, die, in der Mitte einen Kegel stehen lassend, sich rings um denselben einwühlten und den Sand vulkanartig in die Höhe wirbelten. Ein *Aether*tropfen dagegen rollte auf sehr feinem sehr stark erhitztem Sande dahin und erhielt sich einige Zeit.

Pélouze [2]) hat Sphäroïde aus Wasser auf Terpentinöl dargestellt. Ebenso leicht gelingen solche aus verdünnter Schwefelsäure auf derselben Flüssigkeit, ferner aus Brom auf bis nahe zum Sieden erhitztem Wasser, aus Brom und Iod auf englischer Schwefelsäure, aus Schwefelkohlenstoff auf Wasser. Letztere wurden weifs; aus dem Innern stiegen Bläschen auf unter lebhafter Bewegung der Theile.

Die Flüssigkeit wird von diesen specifisch viel schwereren Sphäroïden stark eingebogen. Uebrigens kann diese Einbiegung nicht als Beweis gegen die Isolirung derselben gelten [3]). Läfst sich eine solche doch auch dadurch hervorbringen, dafs man auf dieselbe bläst; warum sollte der Dampf des Sphäroïds nicht dasselbe bewirken können?

Auf bis nahe zum Sieden erhitztem Brennöl gelang die Erscheinung nicht mit Brom, viel weniger noch mit Iod. Sie sanken augenblicklich unter.

Was das Darstellen von Sphäroïden aus der Flüssigkeit der Unterlage selbst betrifft; so gelingt dieſs mit Seifenwasser besser, als mit reinem Wasser. Fette Oele geben sie bei gelinder Erwärmung sehr leicht.

Hieher dürften wohl auch, wenngleich nicht ganz rein, die Erscheinungen zu rechnen seyn, die sich beim Ausflie-

1) Dinglers polyt. Journal 71 S. 351.
2) *Journ. de pharm.* 1840, *p.* 779.
3) *Phil. Mag.* [4]10 *p.* 350; *Arch. ph. nat. T.* 31 *p.* 75.

fsen eines Wasserstrahls auf eine nicht weit entfernte Fläche zeigen. Läfst man — etwa aus einer Pipette — den Strahl auf die Oberfläche eines Kochfläschchens fliefsen, dafs 3 bis 5 Linien von der Ausflufsöffnung entfernt ist; so rundet er sich unten ab, und nur seine Axe steht mit der abfliefsenden dünnen Wasserschicht in Berührung.

Ich erlaube mir, eine Uebersicht der Erscheinungen zu geben, die sich auf Rufs darbieten.

1. Wasser bildet auf kaltem Rufs (Lampenabsatz) einen Tropfen; diefs ist bekannt.

2. Erhitzt man ihn vorher und giefst dann Wasser drauf, so zischt dieses auf. Sand und Lycopodium verhalten sich ebenso.

3. Rufs, auf die Schale aufgerieben, läfst in der Regel keinen Tropfen zu Stande kommen.

4. *a.* Setzt man eine berufste Silber-, Platin-, oder Porcellanschale, in welcher sich ein Tropfen Wasser befindet, in eine Kältemischung; so gefriert letzterer auf und nimmt unten ganz die Form des Gefäfses an. Dasselbe gilt von Quecksilber [1]). Unmittelbar vor dem Gefrieren zeigt das Wasser eine grofse Neigung, die Tropfengestalt zu verlassen und den Rufs zu benetzen.

b. Erwärmt man langsam, so sieht man, wie das Sphäroïd sich allmählich vom Boden loslöst und sich dann zu bewegen beginnt.

c. Erhitzt man rasch, so zerfällt es und schlüpft unter den Rufs, nach der heifsesten Stelle hin.

d. Erhitzt man sehr rasch, so nimmt es den Rufs auf, indem es umher hüpft und spritzt. Dann besteht es auf der so gereinigten Stelle ruhig fort [2]).

Buff führt als Beweis gegen die Isolirung des Sphäroïds (auf heifser Unterlage) als Bedingung des Sphäroïdalzustandes an, dafs Wasser auf Rufs dieselbe Form zeige. Es ist hier zwischen dem Sphäroïd auf kalter und dem auf heifser Unterlage zu unterscheiden. Die Form haben beide

1) Boutigny S. 129.
2) Boutigny S. 139.

allerdings mit einander gemein, aber letzterem kommt noch eine weitere Eigenschaft zu, die ersteres nicht hat, nämlich die freie Bewegung. Was daher von jenem gilt, mufs nicht auch von diesem gelten. Die Isolirung kann hier Bedingung seyn, während sie es dort nicht ist. Uebrigens sieht man es sehr deutlich, wie das Loslösen beim Erwärmen Stelle für Stelle vor sich geht.

Folgender, nebenbei noch anzuführender Versuch könnte übrigens gewissermafsen als Veranschaulichungsmittel dienen, um zu zeigen, wie wenig es bedarf, um der Cohäsion das Uebergewicht über die Adhäsion zu verschaffen. Gieſst man einen Tropfen Wasser auf Lycopodium, das auf einer Stelle einer sonst reinen und möglichst glatten Schiefertafel liegt, läſst dann diesen Tropfen von demselben herunter rollen, so kann man ihn auf der Tafel durch Blasen oder durch Bewegen mittelst einer Federfahne oft so lange erhalten, dafs man die Lycopodiumhülle kaum noch sieht. Sobald er aber irgendwo still steht oder diese Hülle sich an einer Stelle vollständig abgerieben hat, zerfällt er.

III. Durch Person's [1]) Versuche ist festgestellt, dafs die strahlende Wärme der heifsen Unterlage bei dem L. Phänomen eine untergeordnete Rolle spielt. Um nun das Verhältnifs zwischen Leitungs- und Strahlungs-Vermögen derselben und der Leichtigkeit der Darstellung des Sphäroids näher zu untersuchen, habe ich Schalen aus verschiedenen Metallen auf Oel gestellt. Ein in diesem eingesenktes Thermometer gab die jedesmalige Temperatur an, bei welcher ein von einer und derselben Höhe, aus derselben, etwa gleich hoch gefüllten Glasröhre herabfallender Aethertropfen von derselben Temperatur gerade noch in Sphäroïdalzustand überging. Ich erhielt die Zahlen der zweiten und dritten Columne in der folgenden Tabelle als Mittel von je drei Beobachtungen. In der vierten Columne oberhalb des Querstrichs stehen die von Wiedemann und Franz für die Wärmeleitungsfähigkeit der betreffenden Metalle angegebenen Zahlen. Unterhalb desselben sind die

1) *Compt. rend.* 15, 492; 32, 462.

Temperaturen angegeben, bei welchen ein Aetherspharoid noch auf Wasser, Oel und Quecksilber besteht. Obschon die beiden ersten Flüssigkeiten die Wärme viel schlechter leiten, als die Metalle, so besteht das Sphäroïd bei einer viel niedrigeren Temperatur auf ihnen, als selbst auf Silber.

		glatt	geritzt	Wärmeleitungsfähigkeit
	Silber	78° C.	—	100
	Kupfer	86	—	73,6
	Platin	96	—	8,4
	Zink	108—109	116	19
	Zinn	117	—	14,5
	Eisen	127—128	140	11,9
gehämmert, 3‴ dick gegossen, 1‴ dick	Blei	130	134	8,5
	Uhrglas	150	—	—
	Porcellan	210	—	—
		nach Buff		
	Wasser	50	50	
	Brennöl	60	66	
	Quecksilber	170 (etwa)	—	

Wenn man die Zahlen der zweiten Columne mit denen der vierten vergleicht, so findet man, das Platin ausgenommen, Uebereintimmung in der Reihenfolge, obgleich sie nicht in demselben Verhältnifs zu- und abnehmen. Zur Strahlungfähigkeit stehen sie dagegen in keinerlei Beziehung. Diese Zahlen bestätigen also Marchand's Behauptung [1]), dafs nämlich der Versuch um so leichter gelinge, auf einem je bessern Wärmeleiter derselbe angestellt werde.

Die oberhalb des Querstrichs angeführten Zahlen können aber auf relative Gültigkeit nicht geradezu Anspruch machen, weil die Schalen nicht gleiche Gröfse hatten. Die Silberschale war halbkugelförmig, von 126^{mm} Durchmesser, die Dicke ihrer Wände nahezu 2^{mm}; die Kupferschale 10^{mm} hoch von 30^{mm} Durchmesser, die Platinschale halbkugelförmig von 74^{mm} Durchmesser, die übrigen waren flach. Dafs

1) Journ. für pract. Chem. von Erdmann und Marchand Bd. 13, S. 137.

aber besonders die Höhe von Einfluſs zu seyn scheint, beweist Folgendes. Auf einem flachen Kupfertiegel zerfiel das Sphäroïd schon bei 104° C. (in der Kupferschale erst bei 86°), in einem Probirgläschen erst bei 130° (auf dem Uhrglas dagegen schon bei 150°). Als ich einen Trichter auf Wasser und ebenso auf Oel stülpte und den Aethertropfen von oben aus einer eingeschobenen Glasröhre auffallen liefs, so bestand er auf ersterem noch bei 38°, auf letzterem noch bei 42 bis 43° (Siedepunkt des Aethers 37°,8). Freilich war der Aether innerhalb des Trichters vor dem Herabfallen auch etwas heifser geworden, was auch von günstigem Einfluſs war.

Demnach wären bei obigen Bestimmungen Silber, Platin und Kupfer im Vortheil gegen die übrigen Unterlagen. Doch dürfte das Sphäroïd auf dem flachen Kupfertiegel beweisen, daſs gleiche Gröfse mit den übrigen Schalen die Reihenfolge nicht ändern würde. — Die Dicke der Unterlage scheint, nach dem Verhalten des Bleis zu schliefsen, weniger von Einfluſs auf die Temperaturgränze.

Die Zahlen der dritten Columne oberhalb des Strichs zeigen, inwieweit die rauhe Oberfläche nachtheilig wirkt.

IV. Was die chemische Wirkung des Späroïds auf seine Unterlage betrifft, so scheint mir, wie schon angedeutet, der Unterschied zwischen der des Sphäroïds selbst und der seines Dampfes bis jetzt nicht genug hervorgehoben worden zu seyn. Daſs das *Sphäroïd selbst nicht chemisch auf die Unterlage einwirkt*, ist durch Church's Versuche [1]) hinlänglich erwiesen. Der Zwischenraum, auf den er daraus schliefst, muſs jedenfalls *gröfser seyn, als die Entfernung, bis zu welcher die chemische Anziehung wirkt.* Von einer periodischen Berührung [2]) kann also auch nicht die Rede seyn. Dieſs versteht sich andrerseits eigentlich von selbst; steht einmal fest, daſs zwischen dem Sphäroïd und der heifsen Unterlage sich Dampf entwickelt, so muſs diese Dampfentwickelung bei jeder Annäherung des Sphäroïds leb-

1) *Phil. Mag.* [4] 7, 275.

2) Liebig's Jahresbericht 7, 4.

hafter werden; und in dem Augenblicke, wo diese Berührung stattfinden sollte, würde sich, wenn selbst aller Dampf verdrängt werden könnte, plötzlich eine neue Dampfschicht entwickeln und dieselbe verhindern.

In Bezug auf den Tropfen aus, mit Säure versetztem, Aether auf Lakmuswasser (in Church's Versuchen) ist zu bemerken, dafs von zwei Flüssigkeiten in einem solchen Tropfen bekanntlich die flüchtigere zuerst und vorzüglich verdampft. Da nun das Sphäroïd auf einer Flüssigkeit nie vollständig verdampft, sondern immer bald zerfällt; da ferner dasselbe nicht eigentlich auf der Flüssigkeit selbst, sondern auf der unmittelbar auf ihr aufliegenden eben entwickelten Dampfschicht hinrollt, so kommt, so lange es besteht, weder die Säure noch ihr Dampf mit dem Lakmus der Flüssigkeit in Berührung. Es kann also dieser Versuch nicht etwa als Gegenbeweis gegen die sogleich zu entwickelnde Behauptung, dafs der Dampf des Sphäroïds chemisch auf die Unterlage wirke, aufgeführt werden. Indefs glaube ich bemerkt zu haben, dafs, namentlich wenn das Lakmuswasser stark erhitzt ist, das Aethersäuresphäroïd *selbst* sich etwas röthet, was weiter unten seine Erklärung fände.

Boutigny bemüht sich gleichfalls, die Abwesenheit der chemischen Wirkung des Sphäroïds auf seine Unterlage nachzuweisen. Allein er wählt lauter Substanzen, bei welchen sich gar nicht streng unterscheiden läfst, was dem Sphäroïd und was dem Dampf zuzuschreiben ist; daher denn das Unbestimmte und anscheinend öfters Widersprechende in seinen Resultaten, die überdiefs einer Prüfung zu unterwerfen sind.

Im 31. Versuche greift ein Sphäroïd aus Salpetersäure Silber nicht an; die von ihm bedeckt gewesenen Stellen erscheinen aber im Dunkeln röther als die andern und nach dem Erkalten rauh; gröfsere Sphäroïde enthalten zuweilen Spuren von Silber in Folge der Einwirkung des Dampfes. Auf meiner mit dem Rande senkrecht aufgestellten Silberschale stellte ich ein etwas gröfseres Sphäroïd aus kalter, sodann auch — damit nicht etwa beim Eingiefsen eine Be-

rührung stattfinden könne, was gar zu leicht durch kalte Flüssigkeit veranlafst wird — aus heifser Salpetersäure dar. Nachdem es einige Zeit auf derselben Stelle verweilt hatte, liefs ich es über den heifsen glatten Rand in Salzsäure fallen; der Niederschlag zeigte nicht »zuweilen«, sondern immer auf bei Weitem mehr als auf »Spuren« von Silber. Die Stelle, über welcher sich das Sphäroïd befunden hatte, erschien sehr deutlich angegriffen. Die von Boutigny angegebene Wirkung kleinerer in Bewegung versetzter Tropfen wird man demnach nicht der Reflexion der Wärme, sondern wie die der gröfsern der Einwirkung des Dampfes zuzuschreiben haben; da, wie nachgewiesen ist, das Sphäroïd selbst nicht auf die Unterlage wirkt.

Salzsäure greift das Silber gleichfalls an. In dem Sphäroïd war aber solches nicht zu finden. — Kleine Sphäroïde aus Schwefelkohlenstoff bezeichneten ihren Weg durch einen schwarzen Streifen.

Nach dem 32. Versuche Boutigny's greift Salpetersäure Kupfer nicht an. — Bei genauerer Beobachtung bemerkt man indessen meistens, dafs das Metalloxyd sich für einen Augenblick dunkler bräunt, während das Sphäroïd selbst sich färbt. Hält man Letzteres durch Berühren mit einem Glasstab fest, so wird beides sehr deutlich sichtbar. Nimmt man statt des Stabes eine enge Röhre, die etwas Salpetersäure enthält, so behält letztere ihre ursprüngliche Färbung bei, während die des Sphäroïds immer intensiver blau wird. — Salzsäure zeigt eine noch viel deutlichere Wirkung: ich habe nie ein etwas gröfseres Salzsäuresphäroïd auf einem Kupferblech dargestellt, ohne dafs die Bahn desselben durch einen oxydfreien Streifen, der sich aber bald wieder oxydirte, bezeichnet worden wäre, während sich das Sphäroïd selbst färbte. Wenn es sehr klein ist, so ist beides natürlich weniger bemerkbar. — Eine sehr hohe Temperatur ändert an diesen Erfolgen nichts.

»Ammoniak im sphäroïdalen Zustande ist nach Boutigny (33. Versuch) ohne Einwirkung auf Kupfer. Aber wenn man dasselbe mit kaltem Kupfer berührt oder ein

Theilchen Kupferoxyd hineinwirft, so nimmt es augenblicklich die den Chemikern so bekannte blaue Farbe an.« Auffälliger Weise zieht er gar nicht in Betracht, dafs, wie er im 81. Versuche selbst sagt, das Ammoniak, sobald die Flüssigkeit auf eine heifse Schale gegossen wird, sich sofort in Bläschen sammelt und nach oben entweicht. Es wäre zunächst zu untersuchen, ob nicht *alles* Gas diesen Weg nimmt und sonach nicht auf die Unterlage wirken kann. Ich habe nun eine flache gehörig geglättete Kupferschale *sehr stark* glühend gemacht, wobei sie sich selbstverständlich rasch oxydirte, alsdann wurde Ammoniakflüssigkeit hineingegossen, welche ein Sphäroïd bildete; unter diesem stellte sich fast augenblicklich eine blanke Kupferfläche her. Gieſst man dagegen reines Wasser ein, so ist von einer solchen Veränderung nichts zu bemerken: das Oxyd ist also nicht etwa auf mechanischem Wege entfernt worden. Man könnte leicht zu dieser letzten Ansicht verleitet werden, da sich in dem Sphäroïd, namentlich wenn man um etwaige Berührung an der betreffenden Stelle zu vermeiden, die Tropfen an den Wänden der Schale herablaufen läfst, so häufig Kupferoxydtheilchen zeigen. — Das Ammoniak entweicht also auch nach unten und *reducirt bei genügend hoher Temperatur das Kupferoxyd.* Bei niedrigerer Temperatur scheint sich jedoch die vorher gebildete Oxydschicht ebenfalls etwas zu vermindern, was sich übrigens nicht leicht unterscheiden läfst, da ohnedieſs auch unter einem Sphäroïd aus reinem Wasser die Oxydation unterbleibt, während sie in seiner Umgebung immer weiter vorschreitet.

Dafs aber bei niedrigerer Temperatur jene blaue Färbung eintritt, ist sehr natürlich. Da nämlich Kupferoxydammoniak sich beim Erhitzen zersetzt, so wird es sich in der Hitze (der Kupferschale) nicht bilden. Die Färbung tritt auch nicht ein, wenn man das Sphäroïd mit etwas Säure versetzt, vorausgesetzt, dafs es im Innern von losgelösten Oxydtheilchen vollständig frei sey. Ist dasselbe jedoch so klein geworden, dafs der Dampf der nun sich ver-

flüchtigenden Säure auf die Unterlage gewirkt hat, und setzt man alsdann wieder Ammoniakflüssigkeit zu, so tritt sie selbstverständlich ein.

»Wenn man das Sphäroïd mit einem kalten Kupferdraht berührt oder etwas Kupferoxyd hineinwirft, so tritt jene blaue Färbung ein.« Nie habe ich aber die Kupferoxydtheilchen, die sich, von der heifsen *Schale selbst* losgelöst in demselben sammelten, eine solche Färbung hervorrufen sehen. Es bleibt in diesem Falle vollständig farblos oder zeigt höchstens — und dieſs scheint bei sehr hoher Temperatur deutlicher hervorzutreten — beim Kleinerwerden einen blauen Schein. Setzt man aber ein Wenig einer Säure und dann wieder Ammoniak zu, so tritt die Bläuung augenblicklich ein. Der kalte Kupferdraht und das eingeworfene Kupferoxyd bringen den geringen Bedarf an Säure wohl in der Kohlensäure der Luft mit.

Es ist bei diesen Versuchen wohl zu beachten, daſs das Ammoniak rasch entweicht, man also immer von Neuem solches zusetzen muſs, wenn man sicher seyn will.

Einen schönen Beweis dafür, daſs Kupferoxydammoniak wenn es sich im vorliegenden Falle bei momentaner Abkühlung gebildet hat, durch die Hitze der Schale im Augenblick der Entstehung wieder zersetzt wird, liefert wohl folgender Versuch, der mir allerdings nicht sehr häufig, aber häufig genug gelang, um mich vor Täuschungen sicher zu stellen. Lieſs ich nämlich Ammoniakflüssigkeit in ein mit Salpetersäure versetztes Ammoniaksphäroïd auf einer Kupferschale in groſsen Tropfen herabfallen, so nahm das dabei entstehende Zischen manchmal einen heftig pfeifenden Charakter an, und im selben Augenblick sah ich einen Feuerfunken zwischen der Schale und dem heftig bewegten Tropfen hervorspringen. Die Kupferschale war wenig eingetieft, von 80^{mm} Durchmesser und durch eine gewöhnliche Gasflamme mit Bunsen'schem Brenner erhitzt.

Gewöhnlich aber bemerkt man, wenn man Ammoniakflüssigkeit auffallen läſst, besonders auf solche Stellen, die der entstehende Tropfen sogleich wieder verlassen muſs, einen

blauen Anflug auf dem Oxyd der Kupferschale, der um so deutlicher hervortritt, je gröfser der auffallende Tropfen ist, aber jedesmal bald wieder verschwindet. Man kann gleichfalls öfters einen solchen schwachen, blauen, gleich wieder verschwindenden Anflug bemerken, wenn man das, aus dem Sphäroïd entweichende Gas nach der Schale hinbläfst.

Während übrigens Boutigny darthut, dafs Salpetersäure und Ammoniak nicht chemisch auf Kupfer wirken, führt er im 76. Versuche an, dafs der Dampf des sphäroïdalen Aethers eine erhitzte Kupferplatte desoxydirt. Davon kann man sich auch sehr leicht durch Wiederholung des Versuchs überzeugen. Jede andere organische Substanz, Alkohol, Steinöl, Kreosot, Zucker usw. thut desgleichen. Ferner sind die Spuren von auf der heifsen Kupferplatte dahin rollenden Iod- und Brom-Sphäroïden sehr deutlich sichtbar.

Im 34. Versuche greift sehr verdünnte Schwefelsäure Eisen und Zink nicht an; im 21. dagegen thut es Wasser allein. Bei dem ersten berührt der Dampf der Säure die Unterlage nicht; bei dem letztern haben wir im Wesentlichen nichts anderes als Lavoisier's Methode der Darstellung von Wasserstoff: Wasserdampf wird in Berührung mit glühendem Eisen zersetzt.

Einige andere Versuche führen zu demselben Resultate wie die seither besprochenen. Auf geschmolzenes Blei, Rose'sches Metall usw. liefs ich Tropfen von Salzsäure fallen. Sie rollten schnell herab; und ihr Weg wurde durch einen spiegelglatten, von Oxyd völlig reinen Streifen bezeichnet, vorausgesetzt, dafs die Oxydschicht nicht zu dick war, in welchem Falle in der Regel sich kein Sphäroïd bildete. Ich hielt nun den Tropfen durch ein Glasstäbchen fest. Das Chlorid sammelte sich ganz oder theilweise an der Peripherie der oxydfreien Scheibe unter dem Sphäroïd und in seiner Umgebung, in welcher letzteren eine lebhafte Bewegung herrschte. An dem Glasstäbchen setzten sich zuweilen weifse Ringe ab.

Salpetersäure liefs in der Regel, indem sie sich zersetzte und *aufzischte* einen grauen Fleck zurück; nie brachte ich ein Sphäroïd zu Stande.

Das Resultat aus alle dem ist: *Der Dampf des Sphäroïds wirkt chemisch auf die Unterlage*; er *nähert sich derselben demnach bis in den Wirkungkreis der chemischen Anziehung.*

Wo in den angeführten Fällen das Product dieser chemischen Einwirkung des Dampfes in der sphäroïdalen Flüssigkeit löslich ist, findet man dasselbe ganz oder theilweise in dem Sphäroïde selbst.

V. Es ist nun nach einer beonderen Art der Einwirkung flüssiger Unterlagen auf das Sphäroïd Erwähnung zu thun:

Die Temperatur des Sphäroïds ist niedriger als die der Unterlage. Ist letztere eine Flüssigkeit; so mufs sich ihr Dampf, da die Umgebung des ersteren damit gesättigt ist, an diesem, wie an jedem anderen kälteren Körper, absetzen: Aether,- Alkohol- und Wassersphäroïde auf Quecksilber erscheinen bald mit derselben grauen Schicht überzogen, wie die Glasröhre, aus welcher sie geflossen. Ebenso sieht man einen Aethertropfen auf Oel, Thran oder auch Terpentinöl bei hoher Temperatur der Unterlage häufig von einer gelblichen Hülle umgeben. Es gelang mir ferner kleine Sphäroïde aus mit essigsaurem Baryt oder Chlorbarium versetztem Aether auf Schwefelsäure darzustellen. Sie wurden rasch weifs, trotzdem dafs keine Berührung stattfinden konnte.

Diese Erscheinungen treten ein, auch wenn das Sphäroïd noch so klein ist und sich noch so rasch bewegt, während ein Sphäroïd aus Salpetersäure z. B. auf Silber oder Kupfer unter diesen Bedingungen oft kein Silber oder Kupfer enthält.

Daraus wäre nun erklärlich, dafs das oben erwähnte Aethersäuresphäroïd auf Lakmuswasser sich röthlich färbte, indem sich von dem Dampf etwa emporgerissene Lakmustheilchen mit demselben an dieses angelegt hätten.

Diesen Vorgang dürfte auch hauptsächlich mit Ursache seyn, warum einerseits Sphäroïde sich auf flüssigen Unterlagen so leicht bilden, andererseits aber auch so bald wieder zerfallen. Indem sich nämlich der Dampf an dem Sphäroïde condensirt und latente Wärme abgiebt, befördert er die Verdampfung desselben; indem aber die condensirte Flüssigkeit die Verdampfungsfähigkeit desselben herabdrückt, bewirkt sie das alsbaldige Zerfallen.

Ein weiterer Grund des leichtern Eintretens der Erscheinung auf flüssigen Unterlagen dürfte wohl der seyn, dafs hier — den Dampf als Ursache der Isolirung angenommen (Siehe die folgende Nummer) — zwei Dampfschichten vorhanden sind: die des Sphäroïds und die der Unterlage. Darnach möchte nun aber auch eine weitere Ursache leicht aufzufinden seyn, warum Sphäroïde auf Flüssigkeiten und ganz besonders solche, die aus der Flüssigkeit der Unterlage selbst bestehen auf welche obige erste Ueberlegung nicht anwendbar ist, sobald zerfallen: indem denselben nicht Wärme genug geliefert werden kann zur Entwicklung des zum Bestehen nöthigen Dampfes.

VI. Da der Dampf des Sphäroïds sich der Unterlage bis in den Wirkungskreis der chemischen Anziehung nähert, so *kann die Abstofsung der Wärme nicht auf gröfsere Entfernung wirken als die chemische Anziehung.*

Da das Sphäroïd weiter von der Unterlage entfernt ist als die chemische Anziehung wirkt; so *erstreckt sich also auch die Abstofsung der Wärme dieser Unterlage nicht bis zu dem Sphäroïd.*

Mithin kann die Erscheinung durch eine Abstofsung der Wärme, sey es auf mefsbare — wie sie Perkins und Boutigny annehmen — *sey es auf nicht mefsbare Entfernung* — denn eine solche kann es nur seyn, die nach Buff's Theorie die Adhäsion schwächt — *nicht bedingt seyn*, und nur die andererseits sehr begründete Ansicht, dafs die der zwischen *Sphäroïd und Unterlage befindlichen Dampfschicht, welche ersteres von letzterer vollständig isolirt, ihr Bestehen verdanke*, kann zu ihrer Erklärung dienen.

Es kann daher auch ein Sphäroïd aus der Flüssigkeit der Unterlage selbst und von gleicher Temperatur mit dieser dargestellt werden, trotzdem dafs die Abstofsung der Wärme zwischen beiden nicht gröfser ist, als zwischen den Theilen der einen oder der andern.

VII. *a.* Die Bestimmung der Temperatur des Tropfens ist auf mehrfache Weise versucht worden und hat zu weit auseinander gehenden Resultaten geführt[1]). Döbereiner[2]) der zuerst eine Thermometerkugel unmittelbar in sphäroïdales Wasser tauchte, fand eine Schwankung zwischen 99° und 101° C.; nach Buff[3]) bewegt sich diese Schwankung innerhalb 5° R. und bleibt wenigsten 1° unter dem Siedepunkt: nach Marchand[4]) steigt das Thermometer von Beginn des Versuches an von 82° bis 95°, endlich bis 100°. Laurent[5]) fand nicht unter 95°, genauer aber 99° C. Person[6]) giebt 84° als die untere und 100° als die obere Gränze an. Nach Boutigny[7]) ist die Temperatur constant und beträgt für Wasser 96°,5 C.

Ich habe nun dieselbe ebenfalls direct durch das Thermometer zu bestimmen versucht. Das besonders zur Messung im Sphäroïd selbst angewandte Instrument hat eine kleine Kugel, deren Durchmesser = 9^{mm} und unten ohne die gewöhnlich vorkommende Spitze ist. Die Scale befindet sich auf einer Messinglamelle, die bis in die Nähe der Kugel reicht, dieselbe aber nicht berührt. Nach oben überragt sie die Röhre um 30^{mm}. Dieser obere Theil wurde bei dem Versuch in ein in verticaler, wie in horizontaler Richtung möglichst leicht verschiebbares Gestell eingeklemmt.

1) Emsmann, Geschichte ... S. 28 u. f.
2) Journ. für Chemie und Phys. v. Schweigger und Meinecke Bd. 29, S. 43 — 46. und Gilb. Ann. Bd. 12 (72) S. 211.
3) Liebig's Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 2, S. 220 u. ff.
4) Ebendaselbst Bd. 36 S. 296 und 279.
5) Gehler's phys. Wörterbuch (neue Bearb.) Art., Wärme Bd. 10, § 274
6) *Compt. rend. T.* 15, *p.* 492 und Pogg. Ann. Bd. 56 (133) S. 292 u. ff.
7) Boutigny S. 11.

Der Tropfen wurde erst in einer halbkugelförmigen Silberschale dargestellt, deren

innerer Durchmesser 126^{mm};
innere Tiefe 63^{mm},
Dicke der Wände 2^{mm} betrug.

Später aber bediente ich mich einer für diesen Zweck vortheilhafteren grofsen ebenfalls halbkugelförmigen *Kupfer*schale von folgenden Dimensionen:

Innerer Durchmesser = 140^{mm}
innere Tiefe = 70^{mm}
Wanddicke = 3^{mm},5.

Zur Heizung gebrauchte ich vier Gaslampen und die sehr intensive (ebenfalls Gas-) Flamme eines Glasbläsertisches, welche je nach Bedürfnifs abwechselnd oder alle zusammen wirkten. Ein Schirm von Eisenblech concentrirte die Hitze unter der Schale und minderte zugleich die Wirkung derselben auf den Beobachter. Um möglichst grofse Sphäroïde zu erhalten, gofs ich *kochendes* Wasser in die Schale ein. Auf diese Weise gelang es mir einmal, einen Tropfen darzustellen, dessen Wassermasse, nachdem derselbe unter mächtiger Dampfentwickelung zerfallen war, noch über ein hessisches Pfund wog. Solche Massen zeigen an den abgerundeten Rändern grofse Zacken, die rasch hervorschiefsen und sich dann wieder ebenso rasch zurückziehen, so dafs man hier nicht, wie bei kleineren Sphäroïden in Verlegenheit kommt, zu entscheiden, ob dieselben, einmal entstanden, in derselben Form fortbestehen oder ob sie in fortwährendem Entstehen und Vergehen begriffene Erscheinungen sind. Sehr häufig schleudern diese hervorschiefsenden Zacken Wassertropfen aus, die dann auf der heifsen Schale rasch zurück laufen nnd sich mit dem Tropfen wieder vereinigen. Die ganze Oberfläche zeigt bedeutende Erhöhungen und Vertiefungen; sie ist in lebhafter Bewegung, die man aber auch hier von der durch das Kochen veranlafsten sehr leicht unterscheiden kann. Dampfblasen durcheilen das Sphäroïd in reichlicher Anzahl. Sehr häufig kann man zwei spiralförmig um einander gewundene

Bahnen unterscheiden, auf welchen sich solche Blasen regelmäfsig empor bewegen. Beim Entweichen springen sie — meist mehre Fufs — in die Höhe, concentriren sich und fallen, eine parabolische Bahn beschreibend, als Wassertropfen wieder herab, beständig gefolgt von einem nebelartigen Schweif, der ihnen das Ansehen eines Kometen giebt. — Beim Durchbrechen der Oberfläche verursachen sie ein Knallen, dafs bei der raschen Aufeinanderfolge, namentlich wenn die Schale verdeckt ist, sehr bedeutend wird. Wenn der Tropfen zerfällt entweder durch Zugiefsen von zuviel Wasser oder dadurch, dafs man die Flammen entfernt, so verwandelt sich dieses Knallen, wenn man im ersten Falle fortwährend *kochendes* Wasser zugegossen hat, in ein dumpfes Gemurmel, andernfalls (wenn also Abkühlung die Ursache ist), in ein schreiendes Zischen. Dabei geräth der ganze Apparat in lebhafte Erschütterung. Das Wasser wallt mächtig auf und eine dicke Dunstsäule, gemischt mit emporgeschleudertem Wasser, steigt heftig empor. Es gehören wohl starke Nerven dazu, wenn der Vorgang, zum ersten Male ganz in der Nähe beobachtet, keinen beängstigenden Eindruck machen soll.

Stellt man nun in einen solchen Tropfen das Thermometer so, dafs es etwa eine Linie von dem Boden der Schale entfernt ist, so zeigt es beständig eine Temperatur von 96 bis 98° C. Gröfsere Schwankungen habe ich selten eintreten sehen. Das Entfernen von einer oder mehreren Flammen oder selbst der Gebläseflamme verursacht nur eine geringe Erniedrigung von höchstens 1 bis 2° C. Giefst man kaltes Wasser zu, so fällt die Quecksilbersäule um 3 und mehr, oft bis 6° C., steigt aber bald wieder, jedoch in der Regel nicht ganz so hoch als es vorher gestanden. Fischer und Emsmann [2]) fanden auf diese Weise 70 bis 100° C. Giefst man kochendes Wasser zu so steigt sie, fällt aber bald wieder, jedoch in der Regel nicht so tief, als sie vorher gestanden, vorausgesetzt, dafs das vorher eingegossene Wasser nicht von so hoher Tempe-

2) Emsmann, Programm S. 29.

ratur war. Bei dem Eingiefsen von kaltem Wasser mufs man, wie schon bemerkt, sehr vorsichtig seyn, da man sobald die eingegossene Wassermasse nur einigermafsen grofs ist, ein Zischen bemerkt, welches sich leicht fortsetzt und das Zerfallen des Sphäroïds zur Folge haben kann.

Man ersieht hieraus, dafs die Temperatur des eingegossenen Wassers zwar immer von Einflufs auf die Temperatur des Tropfens ist, dafs dieser Einflufs aber in bedeutendem Maafse nur in den ersten Augenblicken hervortritt.

Läfst man nun, indem man das Thermometer unverrückt stehen läfst; dafs Sphäroïd kleiner werden, so bemerkt man nach einiger Zeit, dafs ersteres zu fallen beginnt: es fällt bis etwa 90°, und noch tiefer unter Umständen; alsdann steigt es wieder ein Wenig, bis endlich die Kugel theilweise von Wasser frei wird, wo dann die Beobachtung aufhören mufs.

Stellt man nun wieder einen grofsen Tropfen dar und stellt das Thermometer so hinein, dafs die Kugel sich in einiger Entfernung von der Oberfläche des sphäroïdalen Wassers befindet, so zeigt es ungefähr die Temperatur an, die es vorhin unter sonst gleichen Umständen unmittelbar vor dem Austritt der Kugel aus dem kleiner gewordenen Sphäroïd gezeigt hat. Senkt man es nach und nach dergestalt, dafs die Kugel immer etwa dieselbe Entfernung gegen die Oberfläche desselben beibehält; so verändert sich sein Stand nicht. Der Einflufs der gröfsern oder geringeren Erwärmung der Schale zeigt sich aber hier viel bedeutender als unten: je stärker die Hitze, desto mehr nähert sich die Temperatur im obern Theile der im untern Theile des Sphäroïds, ohne ihr jedoch je gleich zu kommen; umgekehrt je geringer die Erhitzung, desto gröfser ist die Temperaturdifferenz zwischen oben und unten.

Rückt man nun das Thermometer in einem grofsen Tropfen senkrecht auf und ab, so sinkt es um so mehr, je mehr man es erhebt, bis es gegen die Oberfläche hin wieder wenig steigt. Je gröfser der Tropfen wird, desto geringer ist dieser Unterschied der Temperatur zwischen oben und

in der Mitte; und dieſs dürfte beweisen, daſs der kleine Ueberschuſs der Oberfläche hauptsächlich durch die von den Wänden ausgehenden Wärmestrahlen verursacht wird. Ich habe ihn in der Silberschale deutlicher hervortreten sehen, als in der Kupferschale.

Senkt man die Kugel unter die oben angegebene Entfernung von dem Boden hinab, so steigt es weiter auf 100°. Döbereiner beobachtete bekanntlich, wenn dieselbe den Boden des Tiegels berührte, ein Steigen bis 116, ja bis 140° C. Bei meinen Versuchen ging es jedoch nie so weit.

Bewegt man das Thermometer in wagerechter Richtung hin und her bei irgend einer senkrechten Entfernung vom Boden, so beobachtet man ein Steigen desselben gegen die Wände, ein Sinken gegen die Mitte der Schale hin.

An jedem Punkte aber bleibt unter sonst gleichen Umständen die Temperatur dieselbe, vorausgesetzt, daſs das Thermometer in genügender Entfernung von der Oberfläche sich befinde oder verhältniſsmäſsig mit der Senkung und Hebung der Oberfläche ab- und aufsteige.

Aus diesen Angaben erklärt sich nun, wie sehr verschieden man die Temperatur finden kann, je nachdem man die relative Stellung der Thermometerkugel gegen Ober- Unter- und Seitenfläche ändert. Es erklärt sich ferner, daſs, da eine verhältniſsmäſsig geringe Menge kalten Wassers eine so bedeutende Depression derselben bewirkt, man, im Falle das Sphäroïd aus kaltem Wasser dargestellt wurde, dieselbe anders finden muſs, wenn man Anfangs, anders, wenn man nach einiger Zeit miſst. Es erklärt sich weiter, daſs sie selbst nach längerem Bestehen des Sphäroïds je nach der Temperatur des zur Darstellung verwendeten Wassers etwas verschieden seyn muſs. Ferner ist klar, daſs selbst die Gröſse der Thermometerkugel von Einfluſs auf die Angaben seyn muſs, da auf jeden ihrer einzelnen Punkte eine andere Temperatur wirkt.

Alles dieſs gilt mehr oder weniger von jedem andern Bestimmungsmittel und es läſst sich wohl denken, wie so

weit auseinander gehende und trotzdem richtige Resultate entstanden seyn mögen.

Wenn man die Lampen unter der Schale wegnimmt, oder soviel Wasser zusetzt, dafs das Sphäroïd zum Zerfallen kommt, so nimmt das Thermometer, gleichgültig, wo es sich befindet und welche Temperatur es vorher anzeigte, eine mittlere Stellung von etwa 96 bis 98° C. an, die es in der Regel so lange beibehält, bis der Tropfen vollständig zerfallen ist. Dann steigt es, wenn, was fast immer der Fall, die Temperatur der Schale noch hoch genug ist, auf 100° und siedet ruhig weiter. Dieses ist der Moment, den Boutigny erfafst hat [1]); und dadurch kam er zu der nicht statthaften Annahme einer von der Temperatur des Gefäfses und allen äufsern Umständen unabhängigen Constanz der Temperatur.

Von Kramer und Belli haben im Jahre 1844 gefunden [2]), dafs die Temperatur des sphäroïdalen Wassertropfens rasch bis zum Siedepunkt und darüber stieg, wenn der Tiegel, in welchem er sich befand, mit einem Glimmerplättchen verdeckt wurde. Diefs bestätigte sich bei meinen grofsen Tropfen vollständig. Sobald ich die Kupferschale durch eine in der Mitte mit einer 1 Zoll grofsen Oeffnung für das Thermometer versehene Messingscheibe verdeckte, stieg letzteres rasch in allen Theilen des Sphäroïds — namentlich oben — oft bis 101 und 102° C. Dafs aber der vermehrte Druck hiervon nicht Ursache seyn kann, wie Boutigny [3]) vermuthet, davon kann man sich, wenn die grofse Oeffnung der ohnehin nicht genau aufschliefsenden Messingscheibe nicht genügt, leicht überzeugen, indem man die Scheibe *nur sehr nahe* bringt: auch dann steigt die Temperatur, obschon der wenige Dampf ohne Hindernifs entweichen kann. Verschliefst man dagegen alles sehr genau (jedoch nicht dampfdicht) so ist keine Hebung derselben

1) Boutigny S. 9.

2) *Giornale dell' Istituto Lombardo di Scienze, Lettere ed Arti, e Biblioteca italiana p.* 236.

3) Boutigny S. 13.

zu bemerken. Stellt man dieselben Versuche mit gewöhnlichem siedendem Wasser an, so bemerkt man gleichfalls keine Aenderung.

Die oben angegebene Wirkung erleidet in keiner Weise eine Veränderung, wenn man die Scheibe auf der Unterfläche berufst, so dafs an eine Wirkung der Strahlung wohl auch nicht zu denken ist.

b) Buff hat beobachtet, dafs ein Thermometer über einem 1 Zoll hohen Sphäroïde in einem glühenden Silbergefäfs nicht über 75°, in einem Platingefäfs hingegen über 125° C. stieg.

Bei meinen Versuchen mit der Silber- und der Kupferschale stellte sich folgendes heraus: Ein benetztes Thermometer stieg über einem etwa 1 Zoll hohen Tropfen nicht über 70° C, selbst bei der stärksten Hitze nicht. Wenn dagegen die Kugel vollständig trocken war, so stieg es bis etwa 120° C. und langsam weiter. Zeigte sich aber ein auch nur einen Nadelknopf grofses Wassertröpfchen an der Kugel, so sank die Quecksilbersäule rasch um mehre Grade. Hat aber ein Tropfen die angegebene Höhe, so ist schon die gröfste Achtsamkeit nothwendig; denn gar zu leicht wird dann die Kugel von Wasser bespritzt.

Verdeckt man die Schale mit einer Messingscheibe, so steigt ein nasses Thermometer über dem Sphäroïd langsam bis 100, 120, 130° C. und weiter; so dafs das Thermometer nicht mehr ausreicht und schnell entfernt werden mufs. Boutigny machte bekanntlich diese Beobachtung [1]) schon an einem kleinen Wassertropfen in einem kugelförmigen kupfernen Ballon.

Läfst man den Tropfen durch Entfernen der Lampen zerfallen, so geht die Quecksilbersäule in all diesen Fällen alsobald auf 100° C. vor oder zurück.

Boutigny führt S. 29 und 144 an, dafs salpetersaures Ammoniak im Sphäroïdalzustande sich nicht entzündet, sondern sich trotz der Hitze des Tiegels ohne Feuerscheinung zersetzt. Diefs ist ein Beweis von langsamer Erwär-

1) Boutigny S. 22.

dung und führt einfach zu dem Schlusse, dafs die Temperatur von der Unterfläche des Sphäroïds zur Oberfläche des glühenden Tiegels *allmählich* zunimmt.

Während man bei der Feuerprobe die Hand in flüssiges Eisen tauchen kann, wird der Dampf des sphäroïdalen Wassers von dem glühendem Metalle zersetzt. Diese Thatsachen führen zu demselben — übrigens wohl nicht anders zu erwartenden — Resultate.

c) Wenn man Person's Manometerversuch[1]) wiederholt; so findet man, dafs derselbe sich auch bei sehr grofsen Sphäroïden vollkommen bestätigt. Wenn er aber behauptet, dafs bei niedriger Temperatur die atmosphärische Luft dieselben tragen helfe, so wird ein einfacher Versuch darthun, dafs die Luft nie zwischen den Tropfen und seine Unterlage tritt. Stellt man nämlich ein Wassersphäroïd auf einer flachen Kupferschale dar, die man vorher vollständig von allem Oxyd gereinigt hat, läfst man dann die Temperatur so niedrig als immer möglich werden, so wird die ganze Umgebung dieses Sphäroïds sich allmählich oxydiren; die Stelle *unter* demselben bleibt blank, auch wenn man dasselbe stundenlang erhielte; im Maafse, als es kleiner wird, laufen die freiwerdenden Stellen an. Dasselbe fand ich bei meiner grofsen Kupferschale.

Man wird vielleicht zu vermuthen geneigt seyn, dafs wenn beim Verdecken der Schale die Temperatur des Sphäroïds und besonders des Dampfes sich steigert, auch das Manometer einen höhern Druck anzeigen müsse. Allein ich habe nie eine Aenderung im Stande desselben wahrnehmen können, so oft ich auch den Versuch wiederholte.

d) Betrachtet man nun die Resultate dieser Versuche zunächst in Bezug auf die Temperatur des Tropfens selbst; so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs dieselbe in der untersten Schicht den Siedepunkt erreicht, dafs aber schon in der dieser nächsten Schicht dieselbe um Etwas niedriger ist, welche Abnahme in concentrischen halbkugelförmigen

1) *Compt. rend. T.* 31, *p.* 899.
2) *Compt. rend. T.* 15, *p.* 492.

Schichten fortgesetzt zu denken seyn wird und zwar so, dafs in diesen einzelnen Schichten die Temperatur wieder nach oben geringer ist als an der Stelle der gröfsten Erhitzung. Es versteht sich nun von selbst, dafs das in den unteren Theilen am meisten erhitzte Wasser in die Höhe steigen mufs und zwar zunächst an den heifsesten Stellen, also an den Seiten, und dafs dafür das obere kältere Wasser herabsinkt, um wieder eine höhere Temperatur anzunehmen. Daraus ergiebt sich, dafs kaltes Wasser und selbst Eis, Wachs etc. in eine glühende Schale gebracht, sich sehr rasch erwärmen müssen. »Der Grund davon, sagt Boutigny S. 128 mit wenig Berechtigung, ist nicht einzusehen und wird vielleicht immer verborgen bleiben.«

Wie erklärt sich nun die rasche Steigerung der Temperatur, wenn die Schale verdeckt wird? Der auf der Oberfläche dieser letztern überhitzte Dampf steigt über das Sphäroïd empor und wird, so lange sie offen ist, oben gleich — auf etwa 120° C. — abgekühlt. Sobald nun, wenn auch nur unvollständig, verdeckt wird, kann diese Abkühlung nicht mehr in gleichem Maafse stattfinden; daher steigt die Quecksilbersäule, deren Kugel sich oberhalb des Sphäroïds befindet, so sehr rasch in die Höhe und die verdeckende Messingscheibe wird so rasch erhitzt, dafs man auf ihrer Aufsenfläche bald ebenfalls Leidenfrost'sche Tropfen darstellen kann. Diese Hitze mufs unmittelbar auf die Oberfläche des Tropfens wirken, deren Temperatur sich steigert. Indem nun dieses höher erwärmte, aber im Vergleich zu dem an der Unterfläche immer noch kältere Wasser hinabsinkt, wird ihm durch den unteren Dampf dieselbe Wärmemenge zugeleitet, wie vorher; die Temperatur mufs auch unten steigen und so eine Hebung derselben im ganzen Sphäroïde sich ergeben, ohne dafs die Circulation in ihm unterbrochen oder die Spannkraft des Dampfes erhöht wird.

Trotzdem aber, dafs so das Wasser selbst über den Siedepunkt erhitzt wird, kann es im Innern des Tropfens doch nicht sieden, weil die zur Dampfbildung nöthige la-

tente Wärme fehlt. Die Wärme die der zwischen Tropfen und Schale befindliche Dampf zuleitet, wird, insoweit sie zur Bildung neuen Dampfes verwendet werden kann, sogleich an der Unterfläche gebunden; so löst sich eine Dampfschicht nach der andern los; indem sie sich loslöst und von der unmittelbar darnach entstehenden gleichsam fortgeschoben wird, mufs sie die zur Bildung der letztern nothwendige Wärme zuleiten; in den Tropfen selbst aber gelangt nur der Ueberschufs, der, wenn er als latente Wärme in Dampf übergehen könnte, an der äufsersten Schicht zur Dampfentwicklung verwendet worden wäre.

Wenn das Sphäroïd zu zerfallen beginnt, so kommen zunächst einzelne Theile desselben mit der Schale in Berührung, empfangen unmittelbar eine grofse Wärmemenge; es entwickeln sich heftig neue Dampfmassen, die diese Theile abwechselnd wieder emporschleudern, in rascher Aufeinanderfolge das Sphäroïd durcheilen, die ohnedies heftiger bewegten Theile rasch mischen, so dafs im ganzen Tropfen *eine gleichmäfsige Vertheilung* der Temperatur stattfindet, ohne dafs eine Erhöhung derselben eintreten könnte, da zunächst alle unmittelbar zugeführte Wärme zur Dampfentwicklung verwendet wird.

VII. Perkins hat bekanntlich beobachtet [1]), dafs aus der Oeffnung, die sich am Boden eines Kessels befand, in welchen sich ein Leidenfrost'scher Tropfen gebildet hatte, kein — (oder nur wenig?) Dampf entwich und daraus den Schluſs gezogen, dafs die Wärme eine abstofsende Kraft auf mefsbare Entfernung besitze. Diese Ansicht vertheidigt auch Boutigny. Buff [2]) hat durch einen sinnreichen Versuch nachgewiesen, dafs die Beobachtung richtig, der Schluſs falsch, die Erscheinung aber dem Leidenfrost'schen Phänomen eigenthümlich sey. Er erklärt sie dadurch, dafs der Dampf vermöge seiner Leichtigkeit nach *oben* entweichen müsse. Stellt man nun aber einen Leidenfrost'schen Tropfen aus Alkohol, den man mit etwas Strontianlösung ver-

1) *Ann. de chim. et phys.* 26, 435.

2) Ann. der Chemie, Bd. 2, S. 220 u. f.

setzen kann, auf einem stark erhitzten Drahtnetz dar und zieht alsdann die Flamme weg, so erscheint das den Tropfen umgebende Lichtellipsoïd unterhalb des Netzes ausgedehnter als oberhalb desselben. Warum steigen hier die Dämpfe nicht nach oben? Stellt man dagegen einen solchen Tropfen in einer engen tiefen Schale dar, deren Boden durchlöchert ist, so sieht man unten nur ein schwaches Lichtellipsoïd. Der Sachverhalt scheint mir folgender zu seyn:

Zunächst ist das Sphäroïd von der Unterlage überall durch eine Dampfschicht getrennt, deren Dampf sich an den einzelnen Punkten des ersteren entwickelt. An den Wänden einer tiefen Schale hat nun jeder Theil dieser Schicht eine etwas geringere Spannkraft, als der unmittelbar unter ihm liegende; da jeder weiter unten liegende Theil einer höhern Wassersäule das Gleichgewicht hält als der weiter oben liegende. Jener übt also auf diesen einen geringen Druck nach oben aus. Ist nun ferner diese Unterlage nicht ein allenthalben durchlöcherter Körper wie ein Drahtnetz, so findet aufserdem auf jene Dampfschicht Fournet's Erklärung der Bergwinde vollkommen Anwendung. Der untere Dampf hat die Tendenz, nach der Richtung zu entweichen, wo er den geringsten Widerstand findet, wo also der obere ebenfalls erwärmte Dampf schon vorher emporgestiegen ist. Dieses findet auf enge, tiefe Schalen eine vollkommnere Anwendung als auf flache, daher sich in ersteren die Eruptionsform viel schwieriger bildet, das Sphäroïd aber in viel heftigere Bewegung geräth, als in flachen.

Ist dieses Sphäroïd aber grofs, so kann auch in einer tiefern Schale nicht *aller* Dampf auf diesem Wege entweichen. Er wird sich an den tiefern Stellen ansammeln, dort das Sphäroïd nach oben einbiegen und durch das seitlich ihm umgebende Wasser einen Ueberschufs an Spannkraft erlangen, mit welchem er die betreffende Stelle durchbricht; die Schwankungen am Manometer stimmen damit überein.

Denken wir nun weiter, um den allgemeinsten Fall zu

nehmen, ein Sphäroïd in einem oben verschlossenen, unten mit einer Oeffnung versehenen Kessel, in welchem der obere Dampf eine Spannkraft von 20 Atmosphären erreicht hat, so wird die Spannung des Dampfes auf dem Boden der Schale einem Druck von 20 Atmosphären plus dem Gewichte einer Wassersäule von der Höhe des Sphäroïds gleichkommen. Er würde also ohne die Oeffnung mit einer Spannung, die dem Gewichte der Wassersäule entspricht, nach oben entweichen. An der Stelle aber, wo die Oeffnung ist, entweicht er durch diese. Das Wasser des Tropfens ist nun an dieser Stelle nicht mehr unterstützt und sinkt in die Oeffnung herab. Dafs diefs wirklich geschieht, lehrt einfach der Anblick eines Sphäroïds auf einem Drahtnetz. Auf diese in die Oeffnung herabgesunkene Wasserfläche wirkt nun von oben ein Druck von 20 Atmosphären plus dem Gewichte der ganzen Wassersäule, von den Seiten ein solcher von 20 Atmosphären plus dem Gewichte der Wassersäule, wovon aber die Zugkraft zwischen Sphäroïd und Unterlage nach oben abzuziehen ist. Es ist also gewifs kein Grund vorhanden, warum anderer Dampf als der unmittelbar an der vor der Oeffnung befindlichen Wasserfläche sich entwickelnde entweiche.

VIII. Ich komme nun zu einer Reihe von Erscheinungen, deren Untersuchung viel Geduld erfordert: nämlich zur Bewegung des Sphäroïds, wie sie sich allmählich entwickelt, wenn man dasselbe auf Rufs darstellt und dann erhitzt. Es hält hierbei schwer die goldene Mittelstrafse einzuhalten. Erwärmt man zu schnell, so spritzt das Sphäroïd, wie schon angeführt, auf und man mufs aufs Neue anfangen, die Schale zu reinigen und dann wieder zu berufsen, was immer zeitraubend ist. Erwärmt man zu langsam, so vertrocknet der Tropfen, ehe die Bewegung beginnt. Gelingt es aber, das richtige Maafs einzuhalten, so stellen sich die Erscheinungen doch nicht häufig in voller Reinheit her. Ich habe zu diesen Versuchen meine Silberschale sorgfältig berufst und sie dann so aufgestellt, dafs der Rand nahezu senkrecht, der obere Theil gegen den

unteren aber etwas zurück stand. Alsdann brachte ich soviel Wasser darauf, dafs der gebildete Tropfen etwa $\frac{1}{2}$ Zoll im horizontalen Durchmesser hatte. Er befand sich — nach der Art der Aufstellung der Schale — ziemlich weit im Innern derselben; ich erwärmte nun den Theil der Schale der gegen den Rand hin frei war, von unten mit einer Gaslampe. Der der Flamme nächste Theil des Tropfens löste sich nun, wie schon angedeutet, von dem Rufse ab. Diese Trennung ging weiter bis etwas über die Hälfte. Alsdann brach der ganze Tropfen plötzlich los und bewegte sich gegen die Rückwand der Schale, von da wieder gegen den Rand bis in die Nähe der Flamme, dann wieder zurück usw. Dabei belegte sich die Oberfläche mit abgelösten Rufstheilchen. Stand die Flamme mehr auf der Seite, so verwandelte sich diese oscillatorische Bewegung in eine elliptische. Stellte ich derselben eine zweite gegenüber, so konnte durch Hin- und Herrücken die Stelle ermittelt werden, bei welcher die Bewegung des Tropfens wieder eine oscillatorische wurde. War sie aber elliptisch, so bewegte sich der ganze Tropfen zugleich um eine durch seinen Mittelpunkt gedachte verticale Axe. Diese letztere Bewegung konnte nur sehr selten ganz vermieden werden.

Wenn der Tropfen kleiner und zugleich die Schale vorn heifser wurde, welches letztere ich häufig durch Anbringen von zwei Flammen an derselben Stelle beschleunigte, so wurde die oscillatorische Bewegung kleiner; zugleich wurde an den an dem Tropfen hängenden Rufstheilchen eine Rotation der Wassertheilchen um eine horizontale Axe immer mehr sichtbar. Diese Rotation ging immer so vor sich, dafs die Strömung an dem der Flamme zugekehrten Theile auf-, an dem ihr abgewendeten abwärts stieg. Je rascher sie wurde, desto mehr entfernten sich die Kohlentheilchen von dem Aequator des Tropfens und sammelten sich an seinen Polen an, die nach und nach als feste vorstehende schwarze Punkte erschienen. Die Geschwindigkeit der Rotation nahm aber in der Regel in dem Maafse zu, als der Tropfen kleiner wurde.

Oft zeigte sich diese Bewegung der Theile schon, ehe der ganze Tropfen sich von seiner ersten Stelle lostrennte.

Es wird nun keine Schwierigkeit haben, sich von diesen drei Arten der Bewegung Rechenschaft zu geben. Die erste einseitige Loslösung des Tropfens geschieht offenbar durch eine zwischen ihm und dem Rufs sich bildende Dampfschicht, bei deren Gröfserwerden ersterer sich nach der entgegengesetzten Richtung bewegen mufs, indem sich eine schiefe Dampfebene bildet, auf der er hinabrollt. An dem aufsteigenden Theile der Schale angekommen, mufs er die eben eingeschlagene Richtung wieder in die entgegengesetzte umwandeln. Sich nun wieder gegen die heifse Stelle bewegend, entwickelt er auf der derselben zugekehrten Seite wieder mehr Dampf; daher er wieder zurück rollen mufs, auch wenn der betreffende Theil der Schale ganz waagerecht steht, (allerdings vorausgesetzt, dafs die Bewegung nicht heftig ist). Die erste, in der Erscheinung des Sphäroïdalzustandes selbst liegende Ursache der Bewegung ist also eine schiefe Dampfebene, entstanden durch ungleichmäfsige Erwärmung.

Die elliptische Bewegung entsteht — ebenso wie die Rotation um eine verticale Axe — durch den seitlichen Anstofs an die Schale.

Ebenso leicht erklärt sich die Rotation der Wassertheilchen um die horizontale Axe; die wärmere Flüssigkeit steigt, wie schon gesagt, an den wärmsten Stellen in die Höhe, die kältere sinkt an den kälteren hinab.

Interessant anzusehen sind die Oscillationen der horizontalen Axe — die häufig zu vollen Rotationen werden — wenn man die Lampe so stellt, dafs eine elliptische Bewegung im Raume entsteht.

IX. Bekannt ist, dafs, wenn man Kohlenstaub auf ein Sphäroïd bringt, dieser auf der Oberfläche eine glanzlose Scheibe bildet, die sich aber nicht bis zum Rande erstreckt. Bei der Sternform bleiben die Zacken ebenfalls ganz frei. Bringt man Terpentinöl, Oel, Wallrath, Damarharz etc. dar-

auf, so sieht man (die letztgenannten Körper schmelzen) dieselbe Erscheinung eintreten. Der Wasserdampf entweicht mit starkem Knallen, wobei oft kleine Sphäroïdchen aus Wasser, von dem leichteren Stoff umgeben, abspringen. Bekannt ist ferner, dafs, wenn das Sphäroïd kleiner wird, und die Sternform aufhört, die aufgestreute Masse sich auch an den Rand begiebt und nach und nach die ganze Oberfläche überzieht. Hat man Damarharz oder besser Colophonium auf ein kleines Sphäroïd gebracht und hebt es, nachdem die Masse geschmolzen, an einem Glasstab, an welchen es sich leicht anhängt, rasch in die Höhe, so sieht man unten einen sehr dünnen Ueberzug des Harzes über das Wasser, während er oben dick ist. Die Abgränzung zwischen beiden Theilen ist so scharf, dafs man daraus auch an kleineren Sphäroïden die Tendenz, die leichtere Masse nach der Oberfläche hin und von der Unterfläche abzubewegen, noch deutlich erkennen kann. Hebt man aber langsam in die Höhe, so wird dieser Ueberzug ziemlich gleichmäfsig und man hat eine flüssige Kugel, umgeben von einer festen Hülle.

Bringt man Sand, Eisen- oder Messingfeilspäne in ein Sphäroïd und erscheint dieses vollkommen ruhig, so rotiren die Körner bekanntlich, sich hauptsächlich nach dem Rande hindrängend, in mannichfacher Richtung. Aehnliches kann man beobachten, wenn man eine schwerere unterscheidbare Flüssigkeit hinein bringt. Bringt man sehr vorsichtig mittelst einer Pipette Schwefelkohlenstoff in ein Sphäroïd aus Wasser, das sich auf einer nicht stark erhitzten Unterlage befindet und sehr ruhig ist, so schwebt er in der Mitte desselben umher und verdampft — rascher als das Wasser. Der Versuch gelang mir selten. Oefter bleibt auch der Schwefelkohlenstoff, rings von Wasser umgeben, ganz ruhig in der Mitte schwebend; ebenso sieht man vorsichtig in ein Alkoholsphäroïd gebrachtes gefärbtes Wasser eine allenthalben von ersterem umgebene Kugel bilden; in diesem Falle verdampft aber natürlich der Alkohol zuerst, so dafs zuletzt noch ein Wassersphäroïd übrig bleibt.

Läfst man, nachdem man obige feste Körper eingebracht, die Flüssigkeit verdampfen und wendet diese Körner, wenn sie eben noch etwas feucht und zusammenhängend sind, vorsichtig aber rasch um, so sieht man die Unterfläche allemal in der Mitte tellerförmig eingebogen. Hat man Feilspäne angewandt, so sind sie am Rande matt gebräunt, während die Mitte noch metallfarben und glänzend ist. Stellt man ein etwas gröfseres Sphäroïd auf Rufs dar und erwärmt langsam so, dafs es an derselben Stelle bleibt und nur schwach oscillirt, so sieht man nach einiger Zeit den Rufs unter den Rändern desselben abgerieben, während der unter der Mitte noch vorhanden ist. Jene tellerförmige Einbiegung ist jedenfalls durch den an dieser Stelle in gröfserer Masse vorhandenen Dampf gebildet worden.

Hatte das Sphäroïd aber Sternform, die es unter diesen Umständen leicht bis nahe ans Ende seines Bestehens beibehält, so erscheint zwar der Rand im Allgemeinen wie vorhin beschaffen, die Mitte aber erscheint vielfach durchfurcht und zerrissen; die Unebenheiten erstrecken sich häufig bis zum Rande.

Es ist die eigentliche Sternform mit den blitzenden, straff vorschiefsenden Zacken wohl zu unterscheiden von einer gewissen Form, die beim Entweichen von Dampfblasen aus der Mitte oder — bei schiefer Stellung der Schale — aus dem Rande entsteht. So oft nämlich eine solche Dampfblase entweicht, kommt das Sphäroïd in eine schwankende Bewegung, bei welcher sich flache, schlaff vor- und zurücktretende Aus- und Einbiegungen zeigen. Als einfachste Form dieser Art stellt sich gewöhnlich ein Dreizack dar, sodann das Vierzack, die man leicht erhalten kann, wenn man in einer etwas flachen, gleichmäfsig und gut leitenden Schale ein grofses Sphäroïd darstellt, aus dem die Blasen träge entweichen. Bei schnellerem Entweichen erhält man auch mehrfach, aber in der Regel schlaff gezackte Formen. Sie stehen nicht im Zusammenhang mit jenen Erhöhungen und Vertiefungen der Oberfläche, die dieser das feine igelartige Ansehen geben. Sie sind die Begleiter der

Eruptionsform. Eingestreuter Sand scheint sich hierbei etwas anders zu verhalten als v. Kerkhoff[1]) angiebt. Er befindet sich dabei nicht in der Mitte, sondern wenn die Blase sich hebt, ist er am Rande; so wie sie durchgebrochen, bewegt er sich ganz oder theilweise nach der Mitte, wo er so viel flache Einbiegungen und so viel spitze Zacken annimmt, als der Rand deren hat; sodann bewegt er sich wieder zu diesem und schmiegt sich ihm wieder in der Form an. Bei gröfseren Sphäroïden, wo die Blasen kleiner und rasch nach einander entweichen, sieht man beide Formen zugleich: die Rundungen am Rande bewegen sich nach der Mitte, die Zacken der Mitte bewegen sich nach dem Rande.

Bei der eigentlichen, wohl auf andere Weise entstehenden Sternform zeigen die Sandkörner etc. eine Tendenz, sich nach den Zacken zu bewegen. Es kommt jedoch viel auf die Form der Schale an: in einer tiefen engen Schale z. B. bleiben sie ganz in der Mitte.

Bringt man nun aber solche Körperchen in ein gröfseres Sphäroïd, die in demselben schwimmen — ausgetrockneter Schnupftabak eignet sich hierzu sehr gut — so sieht man, wie sie, wenn dieses ganz ruhig ist, (man stellt es deshalb nicht auf einer zu sehr eingetieften Schale dar) von der Unterfläche nach dem Rande hin empor steigen, sich unter der Oberfläche hin nach dem entgegengesetzten Rande bewegen, dort wieder niedersinken, um ihren Weg nach dem anderen Rande fortzusetzen, wo dann der Kreislauf von Neuem beginnt. Hat man nur wenige solcher Körperchen hinein gebracht, so sieht man häufig mehre, in entgegengesetzter Richtung schwimmend, einander begegnen. Ein ander Mal sieht man sie nur bis gegen die Mitte schwimmen und dort oder an einer sonstigen Stelle von der Oberfläche niedersinken.

Sobald nun aber der Tropfen den Anschein gewinnt, als wolle er in die Sternform übergehen, hört diese ruhige, regelmäfsige Bewegung auf. Er ist, wie Emsmann sich

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 136 u. f.

ausdrückt [1]),. »ehe die zackige Gestalt sich zeigt, stets in heftiger, von der Mitte ausgehender, gleichsam wallender Bewegung ...« Der Weg der Körperchen läfst sich nicht mehr genau verfolgen.

Man hat diese Sternform öfter dadurch zu erklären versucht, dafs man annahm, die unter dem Sphäroïd befindlichen Dämpfe werden abwechselnd verdichtet und dann wieder erzeugt [2]); oder sie strömen seitlich aus und reifsen des Wasser mit fort [3]). Abgesehen davon, dafs nicht recht einzusehen, wie bei der ersten Erklärungsweise das Verdichten und Wiedererzeugen bewirkt werden soll, glaube ich, dafs eine Beobachtung, die wohl jeder, der sich mit dieser Erscheinung längere Zeit beschäftigt, schon gemacht hat, entschieden gegen beide spricht. Wenn nämlich die sich durchkreuzenden Wellensysteme der Oberfläche sich am Rande zu Zacken erweitern, so sieht man öfter eine grofse Anzahl von Zähnchen am obern Theil des Randes sich bilden, während der untere, der Schale nähere Theil desselben noch vollständig glatt und kreisförmig ist. Das Umgekehrte habe ich noch nie eintreten sehen. Nach obigen Erklärungsweisen dürfte Ersteres meines Erachtens *nie*, könnte aber Letzteres sehr leicht stattfinden. — Auf einer durchlöcherten Schale, wo doch der Dampf wenigstens theilweise nach unten entweichen kann, kann man diese Form trotzdem mit Leichtigkeit hervorrufen, wenn sie genügend eng und tief ist.

Die richtige Erklärung dürfte sich folgendermafsen ergeben. In einem runden Tropfen steigen die über der heifsen Schale erhitzten Flüssigkeitstheilchen an den wärmsten Stellen, d. i. am Rande des Tropfens und zwar hauptsächlich an den am meisten erwärmten Theilen desselben, in die Höhe und sinken, auf dem Wege an der Oberfläche nach und nach erkaltet, an den weniger warmen Stellen

1) Emsmann, Programm S. 17.
2) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 432 u. ff.
3) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 136 u. ff. — Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 2, S. 220 u. ff.

wieder nieder, mit ihnen die gleichschweren eingebrachten Körperchen. Die Bewegung an den Rändern aufwärts drängt aufgestreute leichte Körperchen (feines Kohlenpulver etc.) von diesen weg in die Mitte der Oberfläche zusammen.

Leicht erklärlich ist, wie auf diese Weise die so oft eintretenden concentrischen Wellensysteme auf der Oberfläche entstehen können, wenn die Flüssigkeit allenthalben gleich stark empor strömt. Jenachdem dann in dem Mittelpunkt dieser Oberfläche zwei Wellen-Berge oder -Thäler sich in einem Punkte vereinigen, bemerkt man dort eine kleine Erhöhung oder Vertiefung.

Bilden sich nun aus irgend einer Ursache eine oder mehre Stellen, an welchen erwärmte Flüssigkeitstheilchen in den Tropfen selbst emporsteigen, so werden sich die Wellensysteme durchkreuzen: man bemerkt das »seeigelartige Aussehen«, die »zahllosen Facetten« auf Boutigny's Kalk- oder Barytwassersphäroïd [1]). Indem sich diese Wellensysteme nach dem Rande hin ausbilden, zackt dieser sich aus und zwar da am ersten und entschiedensten, wo die verschiedenen Wassertheilchen die gröfsten Temperaturdifferenzen haben, oben. Es entstehen jene kleinen Zähnchen, die sich oft nach unten erweitern, häufiger aber nach einiger Zeit wieder verschwinden.

Dieser Vorgang erlangt seine vollständige Ausbildung erst durch einen weiter hinzutretenden Umstand. Die Unebenheiten, die sich, nachdem ein sternförmiges Sphäroïd verdampft ist, an der Unterfläche der eingestreuten Körperchen zeigen (s. S. 627), deuten darauf hin, dafs die Unterfläche des Sphäroïds eben solches Aussehen hat, wie die Oberfläche. Sobald sich nun ein solches Wellensystem an der ersteren bildet, werden die Wellenberge, den Dampf verdrängend, sich der heifsen Schale nähern, die Thäler entfernen. Ersteren wird in Folge davon mehr, letzteren weniger Wärme zugeführt. Die heifser gewordene Flüssigkeit strömt rascher in die Höhe; der ganze Berg wird aber auch zugleich durch den in reichlicherem Maafse rasch entwickel-

1) Boutigny S. 137.

ten Dampf in die Höhe geschleudert. Die ihn umgebenden Thäler, deren Erwärmung und Dampfentwicklung geschwächt war, sinken herab und haben jetzt dasselbe Schicksal. So werden die einzelnen Theile der Flüssigkeit abwechselnd zu lebhaftem Ausströmen gebracht, während sie zugleich durch den rasch entwickelten Dampf empor geschleudert werden; daher die »hüpfende und gleichsam tanzende Bewegung.« Indem nun dieser Vorgang sich so zu einer gewissen Heftigkeit und zugleich Regelmäfsigkeit entwickelt, werden nothwendig entsprechende Theile des Randes seitlich hinausgeschleudert. Ein so hinaus geschleuderter Zacken findet nun eine Stelle der Schale, auf welcher sich kein Dampf befindet; er sinkt zu derselben herab und eingestreuter Sand mit ihm. Folge: plötzliche Dampfentwickelung und Erhitzung seiner Flüssigkeit; diese strömt rasch nach oben und da nach dem Innern des Tropfens, aufgestreuter Rufs ebenfalls; zugleich schleudert der Dampf den Zacken zurück, während die anliegende seitliche Eintiefung vorgeschleudert wird, worauf sich der Vorgang wiederholt. Nun erklärt sich leicht das blitzende, unstäte Aussehen der im raschen Wechsel begriffenen Figur. — So wird es möglich, dafs von zwei Beobachtern, wie Schnaufs und v. Kerkhoff der eine bei momentaner Beobachtung die gewöhnlich erscheinende Zahl von Zacken, der andere aber nur die Hälfte derselben wahrnimmt. Es wird ferner erklärlich, dafs sich bei diesen heftigen Bewegungen häufig Tropfen von den verschiedenen Zacken loslösen und seitlich auf die Schale herausspringen.

Der Dampf mufs die angegebene Wirkung auch dann äufsern, wenn die Schale an einzelnen Stellen durchlöchert ist; da er ja nur im Augenblicke seiner Entwicklung wirkt, also vorher nicht durch eine benachbarte Oeffnung entweichen kann.

Die Ursachen zu den verschiedenartigen Strömungen im Sphäroïde können nun verschieden seyn. Bei gröfseren Tropfen von 4—6 Centim. Durchmesser an bildet sich die Sternform in der Regel von selbst. Hier mag ein stofswei-

ses Entweichen des Dampfes, wodurch einzelne Theile derselben der Unterlage näher kommen, oder aber mehr noch die verschiedene Leitungsfähigkeit verschiedener Stellen der Schale Veranlassung seyn. Auf meiner Silberschale konnte ich im Anfang des Gebrauchs auf keine Weise die Sternform erzielen, wenn nicht das Sphäroïd weit an den Wänden heraufreichte. Nachdem ich sie einige Zeit täglich gebraucht hatte, konnte ich kein rundes von nur einiger Gröfse mehr erhalten. Nachdem sie nun einige Wochen nicht mehr gebraucht worden, war wieder keine Sternform zu erzielen, die aber nach einigem Gebrauch wieder wie vorhin unvermeidlich war. — Auf einer Kupferschale, wo die Leitungsfähigkeit durch die Oxydation leicht ungleichmäfsig wird, wenn man namentlich während derselben Tropfen darstellt, tritt sie sehr leicht ein. — Wenn man einen rostigen Eisenstab in kochendes Wasser taucht und läfst diefs alsdann auf einer Silberschale verdampfen, so bilden sich sehr feine Linien von Eisenrost, auf welchen sich in der Regel die Sternform bildete. Ebenso trat sie häufig ein, wenn ich einen feinen Einschnitt in die Silberfläche unter dem Sphäroïd machte. Seyffer erreichte das Ziel dadurch, dafs er die Schale in Schwingungen versetzte [1]).

Nach Schnaufs stellt man einen Platindraht oder Glasstab durch das Sphäroïd auf den Boden; das Wasser beginnt alsbald an demselben zu kochen und nachdem man ihn vorsichtig herausgezogen hat, stellt sich die Sternform in der Regel — sehr häufig mifslingt aber auch der Versuch — ein. Stellt man mehr Drähte hinein, so kann man die Formen oft vermannichfaltigen.

Ein in das Sphäroïd eingelegtes Stückchen Drahtnetz mit nicht zu feinen Maschen, von welchem einzelne Spitzen aus demselben hervorragten, bewirkten ebenfalls die Zackenform.

Von gleichem Erfolge waren einige Zeit fortgesetzte Stöfse mit einem Holz- oder anderen Stäbchen durch das Sphäroïd auf die Schale.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 578.

In dem Maafse als der Tropfen kleiner wird, die Zahl der mittelbaren Berührungspunkte mit der Schale sich also verringert, müssen die Zacken aufhören. Daher sieht man die Sternform sehr selten bei sehr kleinen Sphäroïden; doch würden auch diese seltenen Fälle hinreichen, um Zweifel gegen die erstangeführten Erklärungsweisen zu erregen.

Bleibt übrigens die Zahl der mittelbaren Berührungspunkte beim Kleinerwerden verhältnifsmäfsig grofs, so müssen die Schwingungen heftiger, die Zacken zahlreicher werden, wie diefs Schnaufs häufig beobachtete.

X. Die Bewegung des Sphäroïds wird beim Kleinerwerden desselben in der Regel rascher und lebhafter, man beobachtet häufig ein Hüpfen und zuletzt verschwindet es plötzlich mit einem kleinen Knalle. Boutigny[1]) sucht den Grund dieser Beschleunigung der Bewegung darin, dafs der Inhalt des Sphäroïds dem Cubus, die Verdampfung dem Quadrate des Durchmessers proportional, also langsamer abnehme, somit der Widerstand sich rascher vermindere als die treibende Kraft.

Mir scheint er ein anderer zu seyn. Je kleiner nämlich der Tropfen wird, desto mehr nimmt er vollkommene Kugelgestalt an. Er ruht also zuletzt nur noch auf einigen Punkten. Die geringste Unebenheit der Schale, die geringste Ungleichheit in der Dampfentwicklung auf einer oder der anderen Seite, der geringste Luftzug mufs daher eine Bewegung im Raume, eine Rotation veranlassen. Diese Empfindlichkeit, mithin die Beweglichkeit nimmt also zu, weil die Zahl der Unterstützungspunkte abnimmt.

Es kann aber ferner der Dampf bei einem so kleinen Sphäroïd, nicht mehr durch einen sich überlagernden Rand gehindert, frei entweichen, da andrerseits so wenig Berührungspunkte mit der Schale vorhanden sind; so wird demselben wenig Wärme zugeleitet, daher es auch kommen mag, dafs so kleine Sphäroïde, wenn sie sehr ruhig sind, im Verhältnifs zu gröfseren oft so aufserordentlich langsam abnehmen. Wenn nun eine so dünne unterstützende Dampf-

1) Boutigny S. 131.

schicht ungehindert entwichen ist, so sinkt das Sphäroïd zur Schale herab. Da entwickelt sich ganz wie oben rasch eine neue Dampfschicht, die es wieder empor schleudert: so die immer mehr hervortretende hüpfende Bewegung.

Bei dieser Annäherung an die glühende Schale möchten wohl auch die von dem Alkohol zurückgebliebenen Kohlentheilchen von der Unterfläche hinweg aus dem Sphäroïd geschleudert werden, wenn sie dabei, aus demselben etwas hervorstehend, den Boden berühren; dadurch würde denn die in der ersten Nummer beschriebene Erscheinung veranlafst.

Ist nun das Tröpfchen sehr klein geworden, so kann ein Zeitpunkt kommen, wo es die Schale nahezu berührt; die dann ganz plötzlich entwickelte Dampfschicht schleudert es empor.

XI. Beim Zerfallen grofser Tropfen scheint was ganz Aehnliches sich geltend zu machen. Dieses Zerfallen geht nicht immer auf dieselbe Weise vor sich. Vielmehr läfst es sich, wie schon angedeutet, in zwei verschiedene Arten unterscheiden. Hat man nämlich zu viel kaltes *Wasser* zugesetzt, so hört man immer, hat man die Flamme unter der Schale weggenommen, fast immer ein grelles Zischen, bei welchem die Schale mit ertönt. Hat man dagegen immer mehr und mehr heifses Wasser zugesetzt, so hört man endlich jenes dumpfe Gemurmel; die heftige Bewegung der Flüssigkeit, das Emporwallen von Dampfblasen wird noch viel heftiger und nachdem dieser Vorgang, der dadurch veranlafst scheint, dafs der für die Dampfschicht zu schwer gewordene Tropfen stellenweise herabsinkt, in Folge der Annäherung durch eine neu entwickelte Dampfschicht wieder empor geschleudert wird, dann aber beim Wiederherabsinken dieselbe zu heftigem Entweichen zwingt, einige Zeit angedauert hat, dann erst tritt das erst erwähnte Zischen ein und das Zerfallen nimmt, indem nun die Flüssigkeit abwechselnd die Schale *wirklich* berührt und wieder empor geschleudert wird, seinen gewöhnlichen Verlauf.

XII. Ich erlaube mir, nun noch einige Erscheinungen

zu erwähnen, die man in dem Kapitel über Molecularwirkungen zwischen festen und flüssigen Körpern meistentheils wieder findet.

Stellt man ein Sphäroïd auf einer nur äufserst wenig eingetieften Schale dar (Messing eignet sich im Allgemeinen sehr gut zur Anfertigung je nach Bedürfnifs geformter Schalen: im Preise nicht viel vom Kupfer verschieden, theilt es mit diesem die Nachtheile einer gar zu raschen Oxydation nicht), und nähert demselben eine Platin-, Glas- oder sonstige Röhre, deren Durchmesser viel kleiner seyn kann als der des Sphäroïds, in horizontaler Richtung, so schlüpft dieses rasch in dieselbe hinein.

Stellt man einen Glasstab oder Metallstreifen unter einem spitzen Winkel so in die Schale, dafs sie das Sphäroïd berührt, so bewegt es sich an demselben hinauf ohne sich von dem Boden weit zu entfernen und fällt am Rand der Schale herab.

Legt man ein nicht zu stark aufgebogenes Platinblech oder ein Stück einer der Länge nach gespaltenen Proberöhre in eine Schale (die hohle Seite nach unten gekehrt), so zieht sich ein in derselben befindliches Sphäroïd, sobald es mit den Wänden in Berührung kommt, an diesen hinauf und bildet einen in der Wölbung hängenden Tropfen, der alsbald an dieser, wenn sie heifs genug geworden, zu kochen beginnt; die Dampfblasen entweichen nach unten. Man kann nun beliebig Wasser zugiefsen; denn es läfst sich jetzt ein viel gröfseres Sphäroïd darstellen als vorher unter sonst gleichen Umständen. Ein Theil der Flüssigkeit häuft sich auf der oberen Fläche des Platinblechs an und bedeckt sie vollständig. Legt man dasselbe in eine leere Schale und giefst dann Wasser darauf, so sinkt diefs erst zu beiden Seiten allmählich an der Schale herab, wenn das Uebergewicht bedeutend geworden ist.

Schliefst man ein Sphäroïd durch zwei in einem spitzen Winkel gegen einander geneigte glühende Platin- oder Messingstreifen ein, so zeigt dasselbe zwei convexe Menisken und eilt entweder der Oeffnung des Winkels zu oder

schlüpft, wenn die Spitze weit genug offen und demselben nahe genug ist, durch diese hindurch und umlagert nun die Streifen; wenn diese leicht beweglich sind, so werden sie nun einander näher gerückt.

Schliefst man das Sphäroïd in derselben Weise durch zwei kalte Streifen ein, so bildet es an den nicht berührten Theilen zwei concave Menisken und zeigt eine Tendenz, sich nach der Spitze des Winkels zu bewegen. Beim Kleinerwerden durch Verdampfen zieht es dieselben zusammen, wenn sie leicht beweglich sind.

Dieselben Erscheinungen bietet, mehr oder weniger ähnlich, ein Sphäroïd auf Rufs dar. Dort kann man statt glühender Platinstreifen auch berufste oder solche anwenden, die man, nachdem sie mit Gummi bestrichen worden, mit Lycopodium bestreut hat.

Von einem Sphäroïd auf heifser Unterlage aber werden dieselben benetzt.

Zum Schlusse dürfte die Erklärung eines Körpers im sphäroïdalen Zustande, wie sie Boutigny [1]) giebt, folgende wohl als richtiger gegenüber zu stellen seyn:

Ein Körper im sphäroïdalen Zustande ist ein solcher (verdampfender oder Gas entwickelnder Wärme) *Körper, dem die Wärme durch seinen eigenen Dampf* (oder Gas) *zugeleitet wird.*

Die Wärmezufuhr ist deshab eine beschränkte, die Verdampfung nur oberflächlich ein eigentliches Kochen darum unmöglich; die Temperatur im Innern des Sphäroïds ist ebenso wie die Verdampfung von der Temperatur der Umgebung und wahrscheinlich auch wie diese von der Wärme-Leitungsfähigkeit des sphäroïdalisirenden Körpers und des sphäroïdalen Dampfes abhängig.

Der sphäroïdale Zustand hört auf, sobald die Spannkraft des Dampfes nicht mehr hinreicht, um eine unmittelbare Berührung und Wärmeleitung zwischen dem sphäroïdalisirenden und dem sphäroïdalisirten Körper zu verhindern.

1) Boutigny S. 216 und 217 oder *Compt. rend. T.* 26, *p.* 320.

Es ist zur Erklärung des Phänomens auch keine einzige seither verborgene Kraft oder Eigenschaft der Materie anzunehmen nothwendig. Der Ausdruck »*sphäroïdaler Zustand*« kann einen neuen Aggregatzustand nicht bezeichnen, dürfte aber dem: »sphäroïdale *Form*« aus dem Seite 598 angeführten Grunde, ebenso dem »Leidenfrost'schen *Tropfen*«, mit dem er das für jene Fälle Unrichtige gemein, vor welchem er aber die Bequemlichkeit in der Bezeichnung der wesentlichen Eigenschaften des Phänomens voraus hat, vorzuziehen seyn.

Frankfurt, 10. April 1863.

VI. *Nachtrag zu dem Aufsatz: Die Thermo-Elektricität, ihrem Ursprunge nach, als identisch mit der Contact-Elektricität betrachtet;* von *M. Avenarius.*

Nachdem die, im vorigen Hefte dieser Annalen, Seite 406 angeführten, Untersuchungen bereits vollendet waren, bekam ich die eben erschienene Arbeit [1]) *Recherches sur la détermination des hautes températures et l'irradiation des corps incandescents* von Ed. Becquerel zu Gesicht, in welcher die Brauchbarkeit eines Platin-Palladium-Elementes zur Messung von Temperaturen nachgewiesen ist. — Bei der Erhaltung der einen Berührungsstelle der Metalle auf 0° und der Erwärmung der anderen bis 358° fand Becquerel die empirische Formel $J = At + Bt^2$ für die Berechnung der elektromotorischen Kräfte nach den beobachteten Temperaturen nur in den Gränzen von 50° tauglich. Da diese Formel aber identisch mit der Formel

$$E = (t_1 - t_2)[b + c(t_1 + t_2)] \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

1) Becquerel, *Ann. de Chim. et Phys. May* 1863.

ist, wenn in dieser letzten $t_2 = 0$ ist, (was in den Versuchen von Becquerel der Fall war) so würde das von ihm erhaltene Resultat anzeigen, dafs die durch Berührung zwischen Platin und Palladium erzeugte elektromotorische Kraft, in den Gränzen der Temperaturveränderungen von 0 bis 358 Grad, nicht eine Function zweiten Grades der Temperatur ist. Diefs veranlafste mich auch das Platin-Palladium-Element einer Prüfung zu unterwerfen. Die Metalle wurden mit Blei aneinander gelöthet und die Versuche auf dieselbe Art angestellt, wie es in den oben genannten Untersuchungen der Fall war. Nach der Berechnung der Constanten b und c ergab sich aus der Formel (1),

$$E = (t_1 - t_2)[3{,}3701 + 0{,}000709\,(t_1 + t_2)] \quad (2).$$

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Unter t_2 sind die Temperaturen der kalten, unter t_1 die der warmen Löthstelle angegeben, E_1 bezeichnet die beobachtete, E_2 die später nach der Formel (2) berechnete elektromotorische Kraft.

t_2	t_1	E_1	E_2
23	50	94,6	94,1
»	55	112	
»	60	130	128,5
»	65	145	
»	70	166	
»	75	182	
»	80	198	198
»	85	214,5	
»	90	229,9	
»	95	248,4	
»	100	268	267,9
20,8	100	272	273
»	105	289	
»	110	307	
»	115	325	
21	120	343	343,5
»	125	361	
»	130	378,5	

t_2	t_1	E_1	E_2
21	135	396	
22	140	412	411,24
»	145	429	
»	150	446	
»	155	462	
22,7	160	479	480,48
»	165	497	
»	170	515,1	
»	175	533,1	
23	180	551,5	551,69
»	185	569,5	
»	190	587	
»	195	604,5	
22,5	200	622	622,77
»	205	641	
»	210	660	
»	215	679	
23	220	698	697,85
»	225	716,5	
»	230	735	
»	235	753	
»	240	772	771,8
»	245	791	
»	250	810	
»	255	829	
»	260	847,5	846,4
»	265	865,8	
22,5	270	884,8	
»	275	903,5	
»	280	922,5	922,81
»	285	942	
»	290	961	
»	295	980	
»	300	998	998,65

Da die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe der elektromotorischen Kräfte vollstän-

dig ist, so folgt, dafs sich die durch Berührung erzeugte elektromotorische Kraft auch zwischen Platin und Palladium, in der ganzen Ausdehnung der Temperaturveränderungen von 20 bis 300°, durch eine Function zweiten Grades ausdrücken läfst.

VII. *Ueber die optische Wirkung der Insecten-Augen;* *von C. A. Grüel in Berlin.*

Wenn ich auf diesen schon im 61. Bd. S. 220 dieser Ann. besprochenen Gegenstand hiermit zurückkomme, so geschieht es nicht nur in Folge mehrseitiger Aufforderungen, sondern um anderen Interessenten, welchen ich den Versuch nicht zeigen kann, zu einem Vergnügen zu verhelfen welches bisher bei der Anstellung desselben unter günstigen Bedingungen jedem zu Theil geworden ist, so wie auch, die Mittel anzugeben, um das öfter geschehene Mifslingen zu verhüten. Als bekannt voraussetzend, dafs die halbkugelförmigen, zu beiden Seiten des Kopfes sitzenden Augen der Insecten, welche bei gröfseren Species schon dem unbewaffneten Auge nicht als eine einzige glatte Fläche, sondern als eine mit regelmäfsig vertheilten Facetten versehene Wölbung erscheinen, habe ich mich nachzuweisen bemüht, dafs jede einzelne dieser zahlreichen Facetten ein Auge für sich darstellt, dessen Befähigung und Bestimmung, es ist, ein wunderbar genaues Bild von den äufseren Gegenständen zu entwerfen, dafs ferner diese Cornea ein System nebeneinander geordneter planconvexer Linsen bildet, und wegen der Schärfe und Vollendung jedes einzelnen dadurch erzeugten Bildes die Annahme eines mosaikartigen Sehens der Insecten nicht leicht bestehen läfst.

Die Abbildung in Fig. 2 Taf. IV stellt ein Stück der Cornea von Aeschna grandis bei etwa 150facher Vergrö-ſserung dar, sobald vor dem Spiegel des Mikroskops die Hand in einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuſs gehalten wird wo dann die erzeugten optischen Bilder der Hand, in kurzer Entfernung über dem eigentlichen Object projicirt, nur dann sichtbar werden können, wenn der Körper des Instruments um diese Entfernung (von etwa $\frac{1}{2}^{mm}$) höher eingestellt wird. Man wird die Hand und jede Bewegung der Finger so oft erblicken als Facetten vorhanden sind, und mag über die Schärfe der Bilder erst dann urtheilen, wenn ein Gegenstand mit feinen Details, z. B. ein kleines gezahntes Rad, ein Kamm usw. statt der Hand, vor den Spiegel gebracht wird. Zum Gelingen des Versuchs ist Folgendes nöthig: Ein Präparat, bei welchem das adhärirende Pigment vorsichtig entfernt worden ist, ohne die Cornea zu zerren und ihre Linsen-Structur zu beschädigen, und die Anwendung eines guten Planspiegels statt des gewöhnlich vorhandenen Concavspiegel, da letzterer nach Maſsgabe seiner Focalweite Veränderungen in der Länge und Gröſse der Bilder oder zuweilen gar ihr Verschwinden herbeiführte. Das Präparat darf nicht in Lack oder sonst stark brechenden Medien, sondern muſs trocken eingelegt seyn. Jeder Optiker wird sofort auf das Vorhandenseyn plan-convexer Linsen im Object schlieſsen müssen, wenn ich erwähne, daſs ich neulich die Cornea der Fliege, *einseitig* mit Lack belegt, betrachtete, und dabei willkührlich auch umgedrehte und tiefer als das Object selbst gelegene Bilder erhalten konnte, indem es nur darauf ankam, auf welcher Seite des Objects sich die Lackschicht befand. Ferner wird der Versuch durchaus beeinträchtigt, wenn auſser dem in jeder Facette erscheinenden Bilde noch andere Gegenstände concurriren, als z. B. die Fensterkreuze, Blumen, hohe Häuser gegenüber usw. von denen der Spiegel ebenfalls Strahlen empfängt und aufwärts reflectirt, daher das geöffnete Fenster, freier Horizont und

richtige Spiegelstellung schliefslich empfohlen werden dürfen. — Zur Lieferung geeigneter Präparate bin ich bereit, auch solcher, welche die Spaltbarkeit der Cornea in zwei verschiedene Schichten, abgesehen von dem dahinter noch liegenden Pigment, darthun. —

VIII. *Ueber ein bisher unbekanntes Meteoreisen.*

(Aus einem Briefe des Hrn. Haidinger.)

Dornbach bei Wien, den 6. Aug. 1863.

— Eben erhalte ich von Charles T. Jackson in Boston, dem wir schon so viel Wichtiges über Meteoriten verdanken, — ihm dem Urheber der Schwefeläther-Anästhesie — eine neuere Nachricht über die Auffindung einer Meteoreisenmasse — von etwa 100 Pfund Gewicht, nach der Schätzung, welche darüber vorliegt. Herr J. B. Hoffmann, Agent bei den Ponca-Indianern, hatte einen Abschnitt von 10 Pfund 10 Unzen an Dr. Jackson gesandt, und zwar in der Meinung, es sey ein Silbererz. Der Fundort ist in dem Dakotah-Indianischen Territorium. Die Masse lag frei auf der Erde, 90 englische Meilen von jeder Behausung und jedem Verbindungswege entfernt. Durch schwere Hammerschläge liefs sich Dr. Jackson's Stück in eine Art stängliger Stücke trennen, die quer durchgeschnitten zunächst deren Oberfläche eine gröfsere Härte zeigten als im Innern, wenn man sie mit einer Feile prüft.

Jackson fand ein specifisches Gewicht von 7,952, und folgende Bestandtheile:

Eisen	91,735
Nickel	7,080
Phosphor	0,010

Dazu Zinn, Kobalt, Chrom, deutlich nach Löthrohrversuchen.

Zinn wurde in deutlichen Kügelchen schon aus Einem Gramm Eisen erhalten.

Das Eisen wurde mit bernsteinsaurem Ammoniak erhalten, nach dem in Heinrich Rose's analytischer Chemie beschriebenen Verfahren.

Dr. Jackson hat eine $\frac{1}{4}$ Loth schwere Probe an mich gesandt, die für das K. K. Hof-Mineralien-Cabinet bestimmt ist.

Wenige Tage vorher hatte ich in gleicher Weise von Hrn. Prof. Wm. J. Taylor in Philadelphia eine Probe von $\frac{1}{8}$ Loth des so höchst merkwürdigen Oktibbeka- (die ganze Masse wog nur $5\frac{1}{2}$ Unzen) Eisen-Nickels, ebenfalls für das K. K. Hof-Mineralien-Cabinet erhalten. Es wurde von ihm analysirt und in Silliman's Journ. (2) 24, 293 und den *Proceedings of the Academy of Natural Sciences of Philadelphia, April* 1857 beschrieben. Es zeichnet sich dieses Eisen-Nickel bekanntlich dadurch aus, dafs es 59,69 Proc. Nickel, gegen nur 37,69 Proc. Eisen enthält. (Buchner, die Meteoriten in Sammlungen, S 194.)

IX. *Ein älterer Sternschnuppenfall.*

Briefliche Mittheilung von Hrn. A. Šafařik

Wien d. 12. Juni 1863.

Im 3ten Hefte Ihrer Annalen von diesem Jahr befindet sich eine Notiz über einen Sternschnuppenfall des 17ten Jahrhunderts, welche mir eine ähnliche in meinem Besitz befindliche und wahrscheinlich noch ungedruckte Nachricht ins Gedächtnifs rief. Ich erlaube mir letztere zur gefälligen Benutzung mitzutheilen.

In der Bibliothek des Fürsten von Fürstenberg zu Prag befindet sich eine papierne Miscellaneen-Handschrift aus der Mitte des 16ten Jahrhunderts, etwa in quer 12° Format, welche verschiedene interessante Mittheilungen enthält, unter anderen auf Fol. 75*a* folgende Notiz:

Casus stellarum anno 1533.

24. *Octob. noctu visa sunt multa millia stellarum cadere et quasi inter se dimicare, ut quasi incensum videretur coelum; sunt omnes tales ignes delati ab omnibus coeli partibus Hallim versus.*

Die Handschrift, deren Kenntnifs ich meinem Freunde, Herrn Rudolph Glaser, Bibliothekar des Fürsten von Fürstenberg, verdanke, ist (nach verschiedenen darin enthaltenen Notizen zu schliefsen) zwischen 1520—1540 in Wittenberg geschrieben.

Das Azimuth von Halle aus Wittenberg ist etwa S 43° W und die Stunde der Beobachtung (*noctu*) dürfte der Jahreszeit wegen mit 10^h nicht zu zeitlich angesetzt seyn. Am 24. October culminirt um 10^h Abends ziemlich genau der Frühlingspunkt, und das Azimuth von 43° W führt in die Sternbilder des Delphines, Schwanes und Cepheus. Letzteres aber ist schon von Heis als Convergenzpunkt von Sternschnuppenschwärmen beobachtet. Ob das Datum des 24. Octobers auf eine seculare Verzögerung des Novemberstromes zu deuten ist, oder ob hier eine von den zahlreichen secundären und gewöhnlich wenig glänzenden Meteorfluthen, die erst in neuerer Zeit erkannt worden sind, ungewöhnlich glänzend auftrat, mögen die Specialforscher auf diesem Gebiete entscheiden.

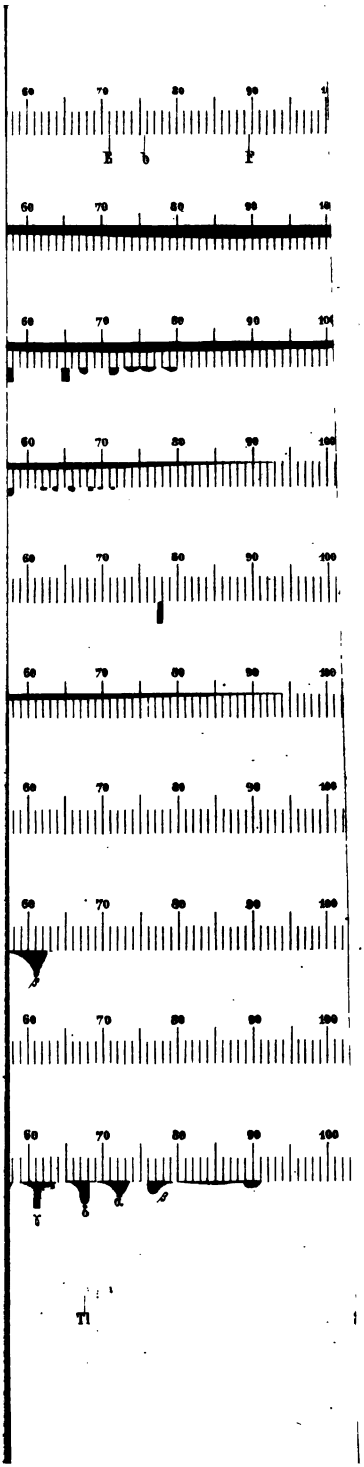
X. *Zusatz zum Aufsatz des Hrn. Dr. Zirkel.*

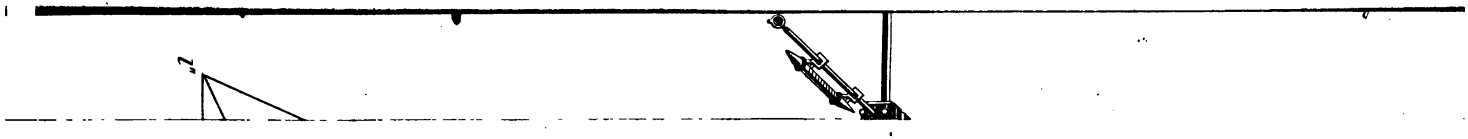
Jetzt Prof. d. Mineralogie an der Univ. zu Lemberg.

Nach dem ersten Absatz auf S. 291 dieses Bandes ist hinzuzufügen:

»Die Quarze der sächsischen Gneisse enthalten zahlreiche Wasserporen, aber keine Glasporen wurden bis jetzt darin beobachtet. Die Glas- und Steinporen sind in manchen untersuchten Graniten nur sehr spärlich vertreten.«

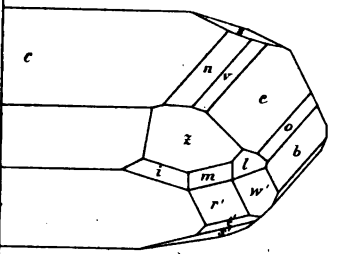
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

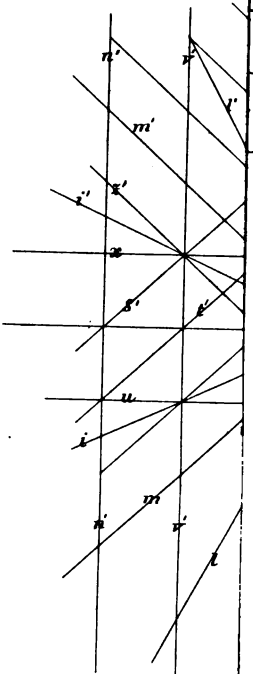

E
b
F
γ
δ
α
β
Tl



6.

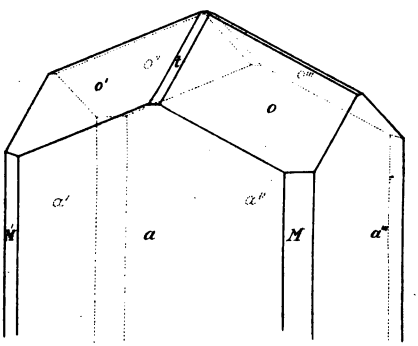
Turnerit.





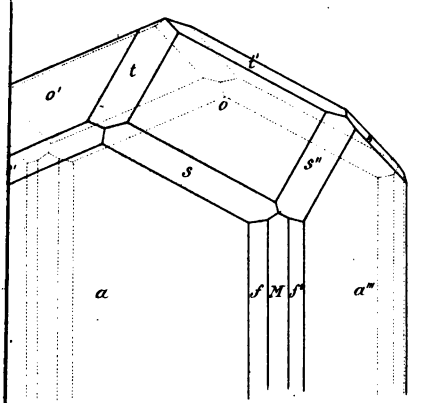
8.

Mejonit vom Laacher See.



9.

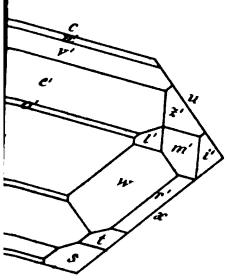
Mejonit vom Laacher See.

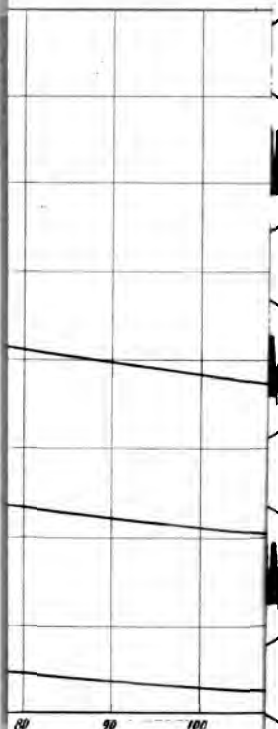


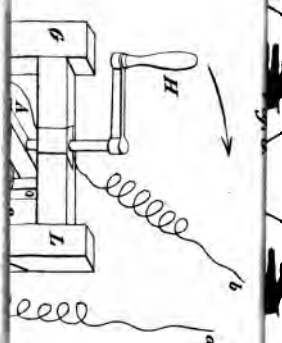
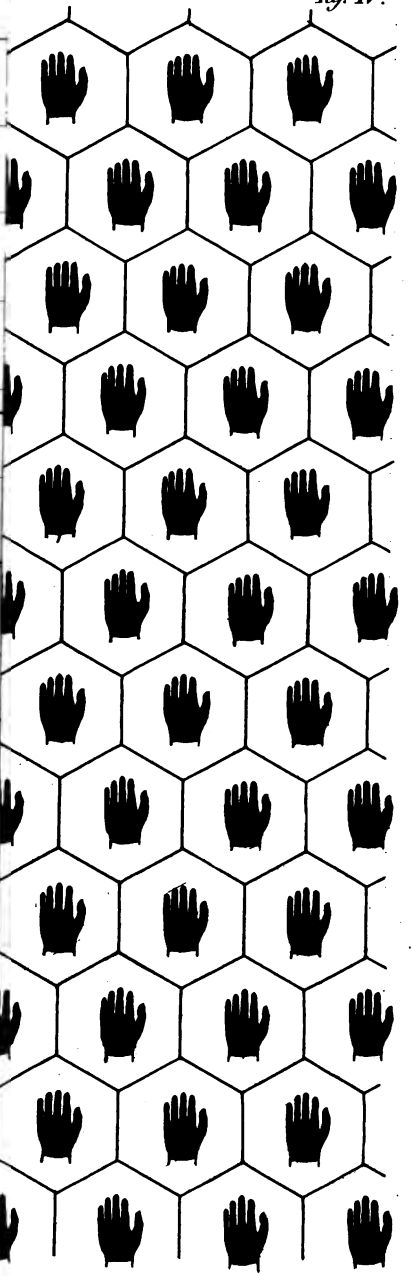
4.

Projection.

ängsfläche.




80
90
100


H
V
T
a
b
c
d